

Thermoelektrische Eigenschaften stromgesinterter, nanokristalliner Festkörper prozessiert aus Silizium- und Silizium-Germanium-Nanopartikeln

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
Abteilung Elektrotechnik und Informationstechnik
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

von

Herrn Dipl.-NanoSc. Niklas Stein

aus

Neuss

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Roland Schmechel
 2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Franz-Josef Tegude
- Tag der mündlichen Prüfung: 07.03.2014

„In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern, die am Rande des Wissens hier und da einen Kiesel aufheben, während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unseren Augen erstreckt.“

- Isaac Newton

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Thermoelektrik	5
2.1	Allgemeine Betrachtungen	5
2.1.1	Thermoelektrische Effekte	5
2.1.2	Kelvin-Beziehungen	8
2.1.3	Thermoelektrischer Generator	9
2.2	Verknüpfungen mit mikroskopischen Größen	15
2.2.1	Elektrische Leitfähigkeit	15
2.2.2	Seebeck-Koeffizient	16
2.2.3	Wärmeleitfähigkeit	16
2.3	Materialien für die Thermoelektrik	20
2.3.1	Konzepte zur Verbesserung der thermoelektrischen Effizienz	21
2.3.2	Si und SiGe in der Thermoelektrik	23
3	Experimentelle Methoden	27
3.1	Herstellung des thermoelektrischen Probenmaterials	27
3.1.1	Synthese von Nanopartikeln aus der Gasphase	27
3.1.2	Verdichtung durch Stromsintern	29
3.2	Messung der thermoelektrischen Transporteigenschaften	32
3.2.1	Probenvorbereitung für die nachfolgenden Messungen	32
3.2.2	Seebeckkoeffizient	33
3.2.3	Spezifische elektrische Leitfähigkeit	35
3.2.4	Wärmeleitfähigkeit	37
3.2.5	Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit	42

3.3	Methoden zur Strukturaufklärung	44
3.3.1	Rasterelektronenmikroskopie	44
3.3.2	Transmissionselektronenmikroskopie	45
3.3.3	Röntgendiffraktometrie und BET-Messungen	45
4	Ergebnisse und Diskussion	47
4.1	Thermoelektrische Eigenschaften von nanokristallinem Silizium . . .	47
4.1.1	Variation der Sintertemperatur und Ausgangspartikelgröße .	47
4.1.2	Variation des Oxidgehalts	51
4.1.3	Variation des Dotierstoffgehalts	58
4.1.4	Optimale Performance und Vergleich mit der Literatur . . .	60
4.2	Thermoelektrische Eigenschaften von nanokristallinem SiGe	62
4.2.1	Variation von Oxidgehalt, Sintertemperatur, Dotierstoffgehalt und Stöchiometrie	62
4.2.2	Bestimmung des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit	72
4.2.3	SiGe-Komposite	74
4.2.4	Vergleich von laserinduziertem und strominduziertem Sintern am gleichen SiGe-Ausgangspulver	77
4.2.5	Optimale Performance und Vergleich mit der Literatur . . .	79
4.3	Modellentwicklung zu stromaktiviertem Sintern	81
4.3.1	Details zur Simulation	82
4.3.2	Ergebnisse der Simulation	84
4.4	Strukturelle Inhomogenitäten in stromgesinterten Proben	86
4.4.1	Radialer Temperaturgradient	86
4.4.2	Peltier-Effekt und inhomogene Druckverteilung	91
4.4.3	Die Natur des Stromsinterns - Ausprägung von Strompfaden	93
4.5	Dotierstoffdynamik in nanokristallinem Silizium	93
4.5.1	Der Knick in der temperaturabhängigen Messung des Seebeckkoeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit	94
4.5.2	Hysteresemessungen der elektrischen Eigenschaften	96
4.5.3	Langzeitstabilität von Nano-Silizium	99
5	Zusammenfassung und Ausblick	105
	Eigene Publikationen	107

Literaturverzeichnis	109
Danksagung	121

Abbildungsverzeichnis

2.1	Der Seebeck-Effekt	6
2.2	Der Peltier-Effekt	7
2.3	Klassischer Aufbau eines Thermogenerators	10
2.4	Abhängigkeit der Materialparameter von der Ladungsträgerkonzentration	20
2.5	Übersicht über diverse thermoelektrische Materialien	21
3.1	Schema der Nanopartikelherstellung in einem Plasmareaktor	28
3.2	Elektronenmikroskopische Aufnahme der synthetisierten Nanopartikel	29
3.3	Sinteranlage I: Fotos vom Sintertiegel und der Anlage	31
3.4	Sinteranlage II: Blick in der Probenraum	31
3.5	Aufteilungsschema einer gesinterten Tablette in kleinere Messstückchen	33
3.6	Die Messanordnung zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit in einem „ZEM-3“ der Firma „Ulvac Technologies Inc.“	34
3.7	Referenzmethode zur Messung des Seebeck-Koeffizienten an einem Messstand von „MMR Technologies INC.“	35
3.8	Van-der-Pauw-Messstand von „MMR Technologies INC.“ zur Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit	36
3.9	Typische Messsignale der Laserflash-Apparatur	39
3.10	Spezifische Wärmekapazitäten von nanokristallinen Siliziumproben ermittelt mit einem Differenzwärmestromkalorimeter „DSC 404 F1 Pegasus“ von „Netzsch“	41
4.1	Nanokristallines Silizium: Einfluss der Sintertemperatur und der Kristallitgröße auf die Transporteigenschaften	48

4.2	Nanokristallines Silizium: Variation der Primärpartikelgröße bei den Sintertemperaturen 960 °C und 1060 °C	50
4.3	TEM-Aufnahmen von Siliziumnanopartikeln und dem gesinterten Produkt	52
4.4	TEM-Aufnahmen der Oxidpräzipitate im gesinterten Nanosilizium .	52
4.5	Ein zylindrischer Ausschnitt einer Nanosiliziumprobe für eine 3D-TEM-Rekonstruktion	53
4.6	Nanokristallines Silizium: Variation des Oxidgehalts	56
4.7	Nanokristallines Silizium: Variation des Dotierstoffgehalts	59
4.8	Nanokristallines Silizium: Gütezahl im Literaturvergleich	61
4.9	Nanokristallines SiGe: Probenübersicht	63
4.10	Nanokristallines SiGe: Variation des Oxidgehalts	65
4.11	Nanokristallines SiGe: Variation der Sintertemperatur	67
4.12	Nanokristallines SiGe: Variation des Dotierstoffgehalts	69
4.13	Nanokristallines SiGe: 5 % Germanium	71
4.14	Lorenzauftragung diverser Si ₈₀ Ge ₂₀ -Legierungsproben bei 870 °C . .	73
4.15	Vergleichsschema Legierungs- & Kompositproben	75
4.16	Nanokristallines SiGe: Kompositproben	76
4.17	Der temperaturabhängige Seebeck-Koeffizient vier verschiedener SiGe-Partikelsorten, die jeweils laser- oder stromgesintert worden sind . .	78
4.18	Die temperaturabhängige Leitfähigkeit vier unterschiedlicher SiGe-Nanopartikel-Pulver, die jeweils laser- oder stromgesintert worden sind	79
4.19	Stromsintermodell: 2 Schritte der Anfangskompaktierung bis hin zum durchgängigen Perkolationsspfad zwischen beiden Elektroden	82
4.20	Schema zur Stromsintersimulation	84
4.21	Elektronenmikroskopische Aufnahme der Porenstruktur von stromgesinterten Si-Proben	85
4.22	Foto einer stark inhomogenen, stromgesinterten Siliziumtablette . .	87
4.23	Vergößerte lichtmikroskopische Aufnahme der zwei Bereiche einer mit H ₂ SiF ₆ angerauhten Siliziumtablette	87
4.24	Sägeschema einer besonders materialreichen Sintertablette zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom Probenradius	88

4.25 Elektrische Eigenschaften einer bei 1250 °C gesinterten, bordotierten Siliziumprobe in Abhängigkeit vom Abstand zur Probenmitte . . .	89
4.26 Profil der elektrischen Leitfähigkeit einer bei 1250 °C gesinterten, bordotierten Siliziumtablette	90
4.27 Querschnitt einer bei 1250 °C gesinterten Siliziumtablette, die mit H_2SiF_6 angeätzt worden ist	91
4.28 Relative Druckverteilung in einem Sinterkörper	92
4.29 Typisches Temperaturverhalten der elektrischen Eigenschaften einer hoch phosphordotierten Nanosiliziumprobe	94
4.30 3-fachmessung der elektrischen Eigenschaften einer hoch phosphordotierten Nanosiliziumprobe von niedrigen zu hohen Temperaturen mit zwischenzeitlichem schnellen Abkühlvorgang	97
4.31 Hysteresemessung der elektrischen Eigenschaften einer hoch phosphordotierten Nanosiliziumprobe	98
4.32 Ergebnisse der Langzeitbelastungsstudien von bordotiertem Nanosilizium (I)	101
4.33 Ergebnisse der Langzeitbelastungsstudien von bordotiertem Nanosilizium (II)	102

1 Einleitung

Warum Thermoelektrik?

Wir leben in einer Welt mit über 7 Milliarden Menschen (Tendenz steigend), von denen immer mehr zumindest in den westlich geprägten Ländern einen gewissen Luxus als selbstverständlich erachten. Die Welt mit dem Flugzeug bereisen oder den Hosentaschencomputer (genannt „Smart Phone“) mit sich herumtragen kostet Energie. Auf der anderen Seite steht dem steigenden Energiebedarf der Menschheit ein zur Neige Gehen der fossilen Energieträger gegenüber. Um diesen Konflikt zu bestehen, ist ein intelligentes Energiemanagement essenziell. Und hierzu zählt nicht nur die Umstellung auf erneuerbare Energien, sondern gleichzeitig auch innovative Ansätze wie das Energierecycling („Energy harvesting“) von Wärmeenergie, die in vielen Fällen ungenutzt als „Abfallprodukt“ in die Umgebung fließt. Wärmeenergie ist aufgrund von hoher Entropie nur bedingt wieder umwandelbar in nutzbare Energie. Würde man jedoch Wärmeenergie, die beispielsweise in der Industrie oder im Verbrennungsmotor von Kraftfahrzeugen anfällt, wenn auch nur zu einem kleinen Prozentsatz, nutzen, so wäre dies ein Zugewinn in der Nutzenergiebilanz [6]. Eine Möglichkeit Wärmeenergie ohne Umwege in elektrische Energie umzuwandeln stellt die thermoelektrische Umwandlung mittels eines thermoelektrischen Generators (TEG) dar.

Der thermoelektrische Generator bisher als Exot für Weltraumanwendungen

Im wesentlichen finden sich für diese Art der Energieumwandlung bisher nur Nischenanwendungen. Dies liegt zum Einen an der relativ niedrigen Effizienz der bis heute bekannten thermoelektrischen Materialien und zum Anderen an der Verfüg-

barkeit und Toxizität vieler guter thermoelektrischer Materialien. Als prominentestes Anwendungsgebiet für TEGs seien ferne Weltraummissionen genannt, bei denen nicht genügend Licht zur photovoltaischen Stromerzeugung zur Verfügung stehen [7]. Als Wärmequelle werden hier erfolgreich radioaktive Präparate eingesetzt. Diese radioisotopen thermoelektrischen Generatoren (RTGs) sind seit Jahrzehnten im Einsatz und sehr zuverlässig, denn TEGs haben den großen Vorteil, dass sie ohne bewegte verschleißanfällige Komponenten auskommen. Auch der Erkundungsroboter der jüngsten Marsmission der NASA „Curiosity“ hat einen RTG als Energiequelle um beispielsweise auch Bilder von der Landung senden zu können, falls diese auf der Schattenseite des roten Planeten erfolgen sollte.

Herausforderungen bei der Materialoptimierung in der Thermoelektrik

Die Thermoelektrik ist zunächst kein neues Forschungsgebiet, sondern wurde schon vor gut 50 Jahren intensiv erforscht. Viele thermoelektrisch gute Materialien sind toxische Verbindungshalbleiter und enthalten das seltene Element Tellur. Die preisgünstige und gut verfügbare Alternative Silizium hat eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit, welches sich negativ auf den Wirkungsgrad auswirkt. Durch die Zugabe von Germanium verbessert sich zwar der Wirkungsgrad, allerdings werden dadurch die Etiketten „preisgünstig“ und „gut verfügbar“ ebenfalls wieder relativiert. Darüberhinaus erkannte man schnell, dass die allgemeingültige thermoelektrische Gütezahl zT , die die Umwandlungskraft von Wärmeenergie in elektrische Energie eines Materials beschreibt, von drei eng miteinander verknüpften Materialgrößen abhängt.

$$zT = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{\kappa} \cdot T \quad (1.1)$$

Der Seebeck-Koeffizient α und die elektrische Leitfähigkeit σ hängen unter anderem von der Ladungsträgerdichte im Material ab - unglücklicherweise (aus thermoelektrischer Sicht) in entgegengesetzter Richtung. Weiterhin sind die Wärmeleitfähigkeit κ und der elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit nach dem Wiedemann-Franz-Gesetz proportional zueinander, sodass der Quotient aus beiden Größen nicht weiter optimierbar ist. Diese aus der Sicht eines Materialdesigners schwer

zu überwindenden konträren Trends führten zu einer Art „Dürreperiode“ in der Thermoelektrik-Forschung bis zu den 1990er Jahren.

Neue Ansätze bringen frischen Wind

Erst die Möglichkeit der Nanostrukturierung hauchte der Thermoelektrik in den 1990er Jahren wieder frischen Wind ein. Die Möglichkeit, die Wärmeleitfähigkeit durch Korngrenzen auf der Nanometerskala gezielt zu mindern ohne dabei auch die elektrische Leitfähigkeit stark zu verringern, um somit die thermoelektrische Gütezahl eines wirtschaftlich interessanten Materials (Silizium) attraktiver zu machen, ist die Hauptmotivation dieser Arbeit. Im Rahmen des Forschungsschwerpunktes „SPP 1386: Nanostrukturierte Thermoelektrika“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) konnten die Eigenschaften von neuartig synthetisiertem, nanostrukturierten Silizium und Silizium-Germanium-Verbindungen ausgiebig untersucht werden. Dabei wurde auch der Einfluss von Sauerstoff auf die thermoelektrischen Eigenschaften dieses Materialsystems untersucht.

2 Grundlagen der Thermoelektrik

2.1 Allgemeine Betrachtungen

Im folgenden Kapitel werden die wesentlichen physikalischen Grundlagen der Thermoelektrik zusammengefasst. Für ausführlichere Darstellungen sei auf Lehr- und Fachbücher [8–12] verwiesen.

2.1.1 Thermoelektrische Effekte

Die klassischen thermoelektrischen Effekte beschreiben die reversible Umwandlung zwischen Wärme- und elektrischer Energie. Bereits vor knapp 200 Jahren wurde von Thomas Seebeck der erste thermoelektrische Effekt gefunden. Weitere Effekte wurden in den folgenden Jahrzehnten beschrieben. Im Folgenden werden die wichtigsten thermoelektrischen Effekte näher beleuchtet.

Seebeck-Effekt

Im einfachsten Bild eines elektronenleitenden Festkörpers können Ladungsträger als frei bewegliche Teilchen angesehen werden, denen eine mittlere thermische Geschwindigkeit zugeordnet werden kann. Je höher die Temperatur, desto größer die mittlere Geschwindigkeit, welches eine größere gegenseitige Abstoßung der Teilchen zu Folge hat. Besitzt ein leitender Körper mehrere Temperaturen, gibt man ihm die Möglichkeit mehr Ladungsträger auf der kalten Seite zu akkumulieren, da die gegenseitige Abstoßung dort geringer ist. Da es sich um geladene Teilchen handelt,

baut sich am Material gleichzeitig eine Thermospannung oder Seebeckspannung ΔU auf. Der Seebeck-Effekt beschreibt also den Zusammenhang zwischen einer angelegten Temperaturdifferenz ΔT und der daraus resultierenden „Thermospannung“.

$$\Delta U = \alpha \cdot \Delta T \quad (2.1)$$

Hierbei ist die Proportionalitätskonstante α der materialspezifische Seebeck-Koeffizient. Er hat die Einheit $[\frac{\text{V}}{\text{K}}]$ und liegt für gute thermoelektrische Materialien typischerweise über $100 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$. Der Seebeck-Koeffizient ist in der Praxis nur mit supraleitenden Zuleitungen direkt messbar, da auch die Zuleitungen, mit denen die Thermospannung gemessen wird, einen Beitrag zur Thermospannung liefern. Bei bekanntem Seebeck-Koeffizienten der Zuleitungen lassen sich Seebeck-Koeffizienten allerdings auch ohne das Vorhandensein von supraleitenden Zuleitungen messen. Bei der Umwandlung von Wärmeenergie in elektrische Energie in thermoelektrischen Generatoren (TEGs) stellt der Seebeck-Effekt die entscheidende Triebkraft dar und spielt daher auch in dieser Arbeit eine zentrale Rolle.

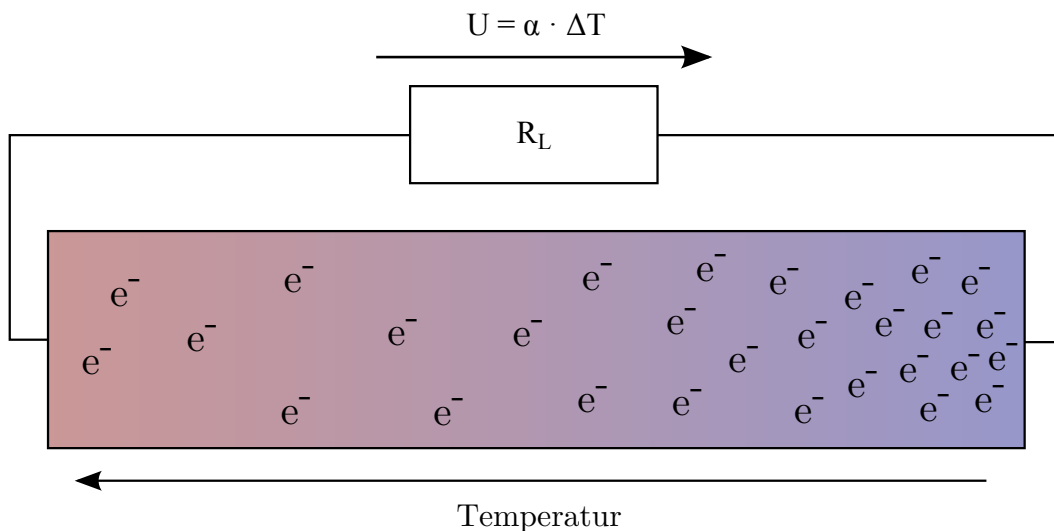


Abb. 2.1 – Einfache Darstellung des Seebeck-Effekts für einen Elektronenleiter

Peltier-Effekt

Der Peltier-Koeffizient beschreibt die Abgabe oder Aufnahme von Wärmeenergie an der Grenzfläche zweier stromdurchflossener Materialien mit unterschiedlichem Peltier-Koeffizienten (siehe Abbildung 2.2). Die abgegebene bzw. aufgenommene

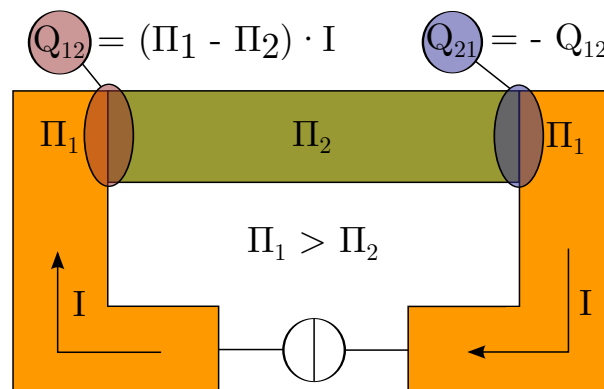


Abb. 2.2 – Schematische Darstellung des Peltier-Effekts. Beim Übergang von Material 1 zu Material 2 wird Wärme freigesetzt (rote Farbe), während der Umgebung beim Übergang von Material 2 zu Material 1 Wärme entzogen wird (Abkühlung, blaue Farbe)

Wärmeenergie Q_{12} an der Grenzfläche zwischen Material 1 und 2, die vom Strom I durchflossen werden, ist

$$Q_{12} = (\Pi_1 - \Pi_2) \cdot I \quad (2.2)$$

Hierbei ist Π der Peltier-Koeffizient. Er hat die Einheit $[\frac{\text{J}}{\text{A}}]$ und gibt die transportierte Wärme pro Ladung und Zeit an. Da bei dem Peltier-Effekt durch einen Stromfluss ein Temperaturgradient erzeugt wird, wird oft vom Umkehr-Effekt zum Seebeck-Effekt gesprochen. Jeder thermoelektrische Generator kann durch Anlegen einer Spannung auch als Peltier-Kühlelement eingesetzt werden. Hierbei wird durch Aufprägung eines Stroms ein Temperaturgradient erzeugt. Das Augenmerk liegt hierbei auf der gekühlten Seite, die zahlreiche Anwendungen findet, bei denen nur kleine Temperaturgradienten erforderlich sind und/oder eine effektivere Kühlung aus Platzgründen nicht realisierbar ist. Zum Heizen ist die irreversible Umwandlung

von Strom in (Joule'sche) Wärme deutlich effektiver. Interessant wird die Peltier-Heizung allerdings wieder, wenn je nach Situation auch gekühlt werden können soll, wie beispielsweise in Automobilsitzen. Zur Umschaltung zwischen Heizung und Kühlung reicht die Umpolung der Stromrichtung aus.

Thomson-Effekt

Der Thomson-Effekt beschreibt die transportierte Wärme von Ladungsträgern innerhalb eines Materials, an dem ein Temperaturgradient anliegt und durch den ein Strom fließt. Es handelt sich hierbei um das „Verschleppen“ von Wärmeenergie durch Ladungsträger von der heißen zur kalten Seite. Dieser Effekt tritt zusätzlich zum Wärmetransport über Phononen in stromdurchflossenen Materialien auf. In einem eindimensionalen Leiter kann die mitgeführte Wärme Q pro Leiterstückchen x in Abhängigkeit vom angelegten Strom I und der Temperatur T folgendermaßen beschrieben werden:

$$\frac{dQ}{dx} = \tau \cdot I \frac{dT}{dx} \quad (2.3)$$

τ beschreibt hierbei den Thomson-Koeffizienten und hat die Einheit $[\frac{\text{J}}{\text{A} \cdot \text{K}}]$. Der Thomson-Koeffizient ist in der Regel sehr klein, sodass der Thomson-Effekt in der Thermoelektrik bislang im Gegensatz zu den vorangegangenen Effekten keine nennenswerte Anwendung findet.

2.1.2 Kelvin-Beziehungen

Mitte des 19. Jahrhunderts gelang es Lord Kelvin Verknüpfungen zwischen den drei beschriebenen thermoelektrischen Effekten mittels Energiebilanzrechnungen und den thermodynamischen Hauptsätzen herzuleiten. Demnach hängen der Seebeck- und der Peltierkoeffizient über den einfachen Ausdruck

$$\Pi_{12} = \alpha_{12} \cdot T \quad (2.4)$$

zusammen, während der Thomson-Koeffizient mit dem Seebeck-Koeffizient folgendermaßen verknüpft ist:

$$\frac{d\alpha_{12}}{dT} = \frac{\tau_1 - \tau_2}{T} \quad (2.5)$$

Die Kelvin-Beziehungen sind an vielen thermoelektrischen Materialien experimentell bestätigt worden und gelten als universell gültig. Eine weitere Bestätigung lieferte die Onsager'sche Transporttheorie, die 1968 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurde [13, 14].

2.1.3 Thermoelektrischer Generator

Neben der schon in Abschnitt 2.1.1 erwähnten Peltier-Kühlung ist die bedeutendste Anwendung der Thermoelektrik die Rückgewinnung von elektrischer Energie aus Wärmeenergie. Dieses Prinzip wird in einem thermoelektrischen Generator (TEG) umgesetzt. In den folgenden Abschnitten wird das Konzept eines TEGs, sowie dessen Effizienz und die daraus resultierenden Anforderungen an wichtige physikalische Materialparameter beschrieben.

Klassischer Aufbau

Der schematische Aufbau eines klassischen TEGs ist in Abbildung 2.3 gezeigt. Er besteht aus mehreren Schenkelpaaren, die zwischen zwei Keramikplatten mechanisch stabilisiert sind. Die Schenkel bestehen aus thermoelektrisch aktivem Material. Jedes Schenkelpaar besteht aus einem Schenkel mit einem positiven Seebeck-Koeffizienten (p) und einem Schenkel mit einem negativen Seebeck-Koeffizienten (n). Die Keramikplatten sind mit Metallkontakten in der Art versehen, dass alle Schenkel auf beiden Seiten elektrischen Kontakt zu je einem (unterschiedlichen) Nachbarn haben. Auf diese Weise sind alle Schenkel thermisch parallel und elektrisch in Reihe geschaltet. Die Seebeckspannungen der einzelnen Schenkel summieren sich somit auf. Die gleiche Anordnung wird auch in kommerziell erhältlichen Peltier-Kühlelementen verwendet.

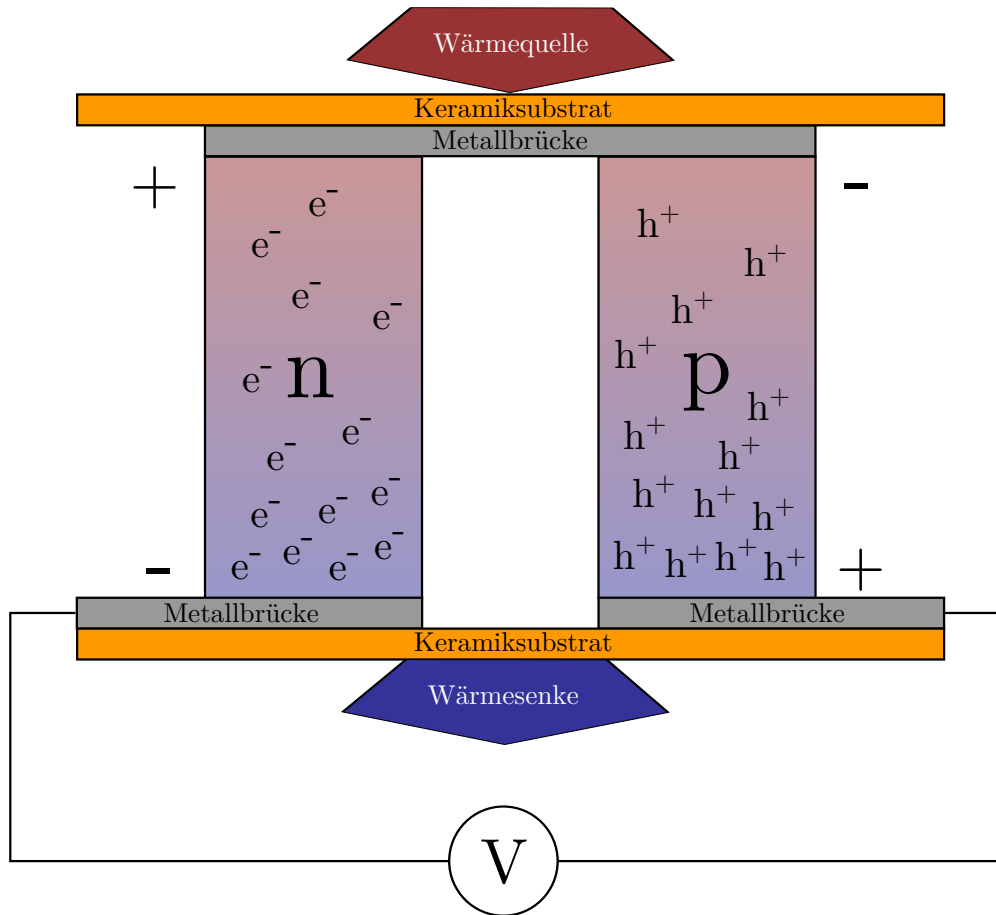


Abb. 2.3 – Klassischer Aufbau eines Thermogenerators. p-Typ- und n-Typ-Schenkel sind derart angeordnet, dass sie thermisch parallel und elektrisch in Reihe geschaltet sind.

Effizienz η und Gütezahl zT

Da es sich bei einem TEG um eine Wärmemaschine handelt, unterliegt sie den Gesetzen der Thermodynamik und kann maximal den Wirkungsgrad eines Carnot-Kreislaufs haben. Der exakte Wirkungsgrad ergibt sich aus dem Quotienten der entnommenen elektrischen Leistung P_E und der der heißen Seite entzogenen Wärmeleistung \dot{Q}_H .

$$\eta = \frac{P_E}{\dot{Q}_H} \quad (2.6)$$

Die elektrische Leistung, die am Verbraucher genutzt werden kann, ergibt sich aus dem Lastwiderstand des Verbrauchers R_L und dem Strom I , der durch den Generator und den Verbraucher fließt.

$$P_E = R_L \cdot I^2 \quad (2.7)$$

Der Strom ist proportional zur erzeugten Spannung U , die man über einen mittleren Seebeckkoeffizienten $\bar{\alpha}$ und die Temperaturdifferenz $T_H - T_K$ beschreiben kann. Definiert man das Verhältnis von Last- zu Innenwiderstand als $m := \frac{R_L}{R_I}$, erhält man folgenden Ausdruck:

$$I = \frac{U}{R_I + R_L} = \frac{\bar{\alpha}(T_H - T_K)}{R_I + R_L} = \frac{\bar{\alpha}(T_H - T_K)}{R_I(m + 1)} \quad (2.8)$$

Für die elektrische Leistung aus Gleichung 2.7 ergibt sich

$$P_E = \bar{\alpha}^2(T_H - T_K)^2 \frac{m}{R_I(m + 1)^2} \quad (2.9)$$

Die entnommene Wärmeleistung von der heißen Seite \dot{Q}_H setzt sich aus vier Termen zusammen: der Peltier-Wärme \dot{Q}_P , der Thomson-Wärme \dot{Q}_T , dem phononischen und elektronischen Wärmestrom/Wärmeleitung \dot{Q}_W und der Joule'schen Wärme \dot{Q}_J .

$$\dot{Q}_H = \dot{Q}_P + \dot{Q}_T + \dot{Q}_W + \dot{Q}_J \quad (2.10)$$

Die Peltierwärme kann einfach über den Peltier-Koeffizienten an der heißen Seite Π_H oder mit Hilfe der Kelvin-Beziehungen (Gleichung 2.4) über den Seebeck-Koeffizienten an der heißen Seite beschrieben werden.

$$\dot{Q}_P = \Pi_H \cdot I = \alpha_H T \cdot I \quad (2.11)$$

Die Thomson-Wärme, die von der heißen zur kalten Seite verschleppt wird, ist gegeben durch

$$\dot{Q}_T = \int_{T_H}^{T_K} (\tau_p - \tau_n) I \cdot dT \quad (2.12)$$

Mit Hilfe von Gleichung 2.5 (Kelvin-Beziehung 2) folgt daraus

$$\dot{Q}_T = \int_{T_H}^{T_K} T \frac{d\alpha}{dT} I \cdot dT \quad (2.13)$$

Macht man eine lineare Näherung für $\frac{d\alpha}{dT} \approx \frac{\alpha_H - \alpha_K}{T_H - T_K}$ vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$\dot{Q}_T \approx \frac{1}{2}(\alpha_K - \alpha_H)T_H \cdot I + \frac{1}{2}(\alpha_K - \alpha_H)T_K \cdot I \quad (2.14)$$

Der zweite Summand wird vernachlässigt, da $(\alpha_K - \alpha_H)$ in der Regel klein ist und im Unterschied zum ersten Summanden mit der kleineren Temperatur T_K multipliziert wird. Durch Zusammenfassen von Gleichung 2.11 und 2.14 lassen sich die Peltier-Wärme und die Thomson-Wärme zu folgendem Ausdruck vereinfachen:

$$\dot{Q}_P + \dot{Q}_T \approx \alpha_H T \cdot I + \frac{1}{2}(\alpha_K - \alpha_H)T_H \cdot I = \frac{\alpha_K + \alpha_H}{2}T_H \cdot I = \bar{\alpha}T_H \cdot I \quad (2.15)$$

Durch Einsetzen des Stroms aus Gleichung 2.8 ergibt sich

$$\dot{Q}_P + \dot{Q}_T \approx \frac{\bar{\alpha}^2(T_H - T_K)T_H}{R_I(m + 1)} \quad (2.16)$$

Der Verlust über Wärmeleitung von der heißen zur kalten Seite ergibt sich durch den Wärmeleitwert K :

$$\dot{Q}_W = K(T_H - T_K) \quad (2.17)$$

Die Joule'sche Erwärmung der heißen Seite beschreibt eine Energieaufnahme und erhält deswegen ein negatives Vorzeichen. Der Vorfaktor $\frac{1}{2}$ ergibt sich aus der Tatsache, dass die andere Hälfte der Wärmeenergie der kalten Seite zugeführt wird. Die Bilanzrechnung berücksichtigt jedoch nur die Heißeitenprozesse.

$$\dot{Q}_J = -\frac{1}{2}R_I \cdot I^2 = -\frac{1}{2} \frac{\bar{\alpha}^2(T_H - T_K)^2}{R_I(m+1)^2} \quad (2.18)$$

Einsetzen der einzelnen Wärmegewinn- und Verlustmechanismen an der Heißeite (Gleichungen 2.16, 2.17 und 2.18) sowie der erzeugten elektrischen Leistung (Gleichung 2.9) in Gleichung 2.6, führt zu folgendem Ausdruck für den Wirkungsgrad eines TEGs:

$$\eta = \frac{\bar{\alpha}^2(T_H - T_K)^2 \frac{m}{R_I(m+1)^2}}{\frac{\bar{\alpha}^2(T_H - T_K)T_H}{R_I(m+1)} + K(T_H - T_K) - \frac{1}{2} \frac{\bar{\alpha}^2(T_H - T_K)^2}{R_I(m+1)^2}} \quad (2.19)$$

Nach Vereinfachung ergibt sich

$$\eta = \frac{T_H - T_K}{T_H} \cdot \frac{\frac{m}{m+1}}{1 + \frac{K \cdot R_I}{\bar{\alpha}^2} \cdot \frac{m+1}{T_H} - \frac{T_H - T_K}{2T_H} \cdot \frac{1}{m+1}} \quad (2.20)$$

Aus dem Wirkungsgrad in der Form von Gleichung 2.20 lassen sich nun wichtige Erkenntnisse ableiten. Zunächst fällt auf, dass sich der Wirkungsgrad aus dem Produkt des Carnot-Wirkungsgrades $\frac{T_H - T_K}{T_H}$ und einem Term, der nur Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann, zusammensetzt. Folglich ist die am Anfang getätigte Aussage, dass der Wirkungsgrad eines TEGs maximal den Carnot-Wirkungsgrad erreichen kann, auch mathematisch nachvollziehbar. Weiterhin erkennt man in dem zweiten Faktor, dass neben dem Verhältnis von Lastwiderstand zu Innenwiderstand m ein Ausdruck alle materialspezifischen Parameter zusammenfasst. Der Ausdruck $\frac{K \cdot R_I}{\bar{\alpha}^2}$ muss minimal werden um einen hohen Wirkungsgrad zu erhalten. Nimmt man den Kehrwert und überführt den Wärmeleitwert, sowie den Innenwiderstand in spezifische, geometrieunabhängige Größen, so ergibt sich die aus materialwissenschaftlicher Sicht wichtigste Beziehung zwischen den materialspezifischen Größen

thermoelektrischer Materialien.

$$z = \frac{\alpha^2}{\rho \cdot \kappa} = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{\kappa} \quad (2.21)$$

κ ist hierbei die Wärmeleitfähigkeit und hat die Einheit $\left[\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}\right]$, ρ ist der spezifische Widerstand mit der Einheit $[\Omega\cdot\text{m}]$ bzw. σ ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit und hat die Einheit $\left[\frac{\text{S}}{\text{m}}\right]$. Die Größe z hat die Einheit $[\text{K}^{-1}]$. Üblicherweise wird z mit der Temperatur der Heißseite multipliziert (vgl. Formel 2.20), um eine einheitslose Zahl zu erhalten, die die Güte von thermoelektrischen Materialien widerspiegelt. Man nennt sie thermoelektrische Gütezahl zT .

$$zT = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{\kappa} \cdot T \quad (2.22)$$

Weiterhin wird der Kleinbuchstabe z verwendet, um die Güte von einzelnen Materialien zu beschreiben, während ein großes Z verwendet wird, wenn ein gesamtes Bauteil wie ein TEG charakterisiert wird. Der Zähler $\alpha^2 \cdot \sigma$ wird in der Literatur oft auch als Leistungsfaktor bezeichnet, weil er ein Maß für die maximal entnehmbare Leistung unabhängig vom Wirkungsgrad ist.

Je größer zT , desto effizienter die thermoelektrische Umwandlung von Wärmeenergie in elektrische Energie. Daraus ergeben sich unmittelbar die Anforderungen an ein gutes thermoelektrisches Material. Der Seebeckkoeffizient, sowie die elektrische Leitfähigkeit sollten hoch sein, während die thermische Leitfähigkeit gering sein sollte. Im nächsten Kapitel wird nun erläutert, welche Materialien diesen Anforderungen am besten gerecht werden können, und welche Probleme auftauchen, weil die Einzelgrößen teilweise voneinander abhängig sind.

2.2 Verknüpfungen mit mikroskopischen Größen

Die Zusammenhänge zwischen den drei für die Thermoelektrik essentiellen Materialparametern Seebeck-Koeffizient, elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit, lassen sich am einfachsten beschreiben, wenn man die Größen in ihre mikroskopischen Bestandteile zerlegt.

2.2.1 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit von Metallen und hochdotierten Halbleitern basiert im einfachsten Fall auf der Annahme eines freien Elektronengases im Festkörper (Drude-Modell). Hierbei gilt für ein Elektron unter Einfluß eines elektrischen Feldes \mathbf{E} die klassische Bewegungsgleichung

$$m\dot{\mathbf{v}} + \frac{m}{\tau}\mathbf{v}_D = e\mathbf{E} \quad (2.23)$$

τ steht hierbei für die mittlere Zeit zwischen zwei Streuprozessen, die die Elektronen immer wieder abbremsen. \mathbf{v}_D ist die Driftgeschwindigkeit, also nur jene Geschwindigkeit die durch das äußere elektrische Feld induziert wird (nicht die thermische Bewegung). Im stationären Fall ($\dot{\mathbf{v}} = 0$) ergibt sich

$$\mathbf{v}_D = \frac{e\tau}{m} \cdot \mathbf{E} \quad (2.24)$$

Den Proportionalitätsfaktor zwischen angelegtem elektrischen Feld und der resultierenden Driftgeschwindigkeit wird als Beweglichkeit (Mobilität) definiert.

$$\mu := \frac{\mathbf{v}_D}{\mathbf{E}} = \frac{e\tau}{m} \quad (2.25)$$

Die Stromdichte \mathbf{j} kann als Produkt der Elementarladung, der Ladungsträgervolumendichte (auch Ladungsträgerkonzentration) n und der Driftgeschwindigkeit be-

schrieben werden. Mit Gleichung 2.25 folgt dann

$$\mathbf{j} = en\mathbf{v}_D = en\mu \cdot \mathbf{E} \quad (2.26)$$

Für die elektrische Leitfähigkeit σ , der Proportionalitätskonstante zwischen angelegtem elektrischem Feld und der resultierenden Stromdichte, ergibt sich schließlich

$$\sigma = \frac{\mathbf{j}}{\mathbf{E}} = ne\mu \quad (2.27)$$

Will man also eine hohe elektrische Leitfähigkeit erzielen, müssen in einem Material möglichst viele Ladungsträger aktiv sein und diese sollten möglichst gut beweglich sein, d.h. das Material sollte wenig Streuzentren/Störstellen beinhalten.

2.2.2 Seebeck-Koeffizient

Der Seebeck-Koeffizient für Metalle und degenerierte Halbleiter ist mit der Ladungsträgerkonzentration eines Materials wie folgt verknüpft [15,16]:

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} \cdot m^* \cdot \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot T \quad (2.28)$$

Da der Seebeck-Koeffizient demnach proportional zu $n^{-\frac{2}{3}}$ ist, folgt daraus, dass die Ladungsträgerkonzentration klein sein sollte, um einen hohen Seebeck-Koeffizienten zu erhalten. Dies steht im direkten Widerspruch zum vorherigen Abschnitt.

2.2.3 Wärmeleitfähigkeit

Phänomenologisch ist der Wärmeleitwert schon als Proportionalitätskonstante zwischen einem angelegten Temperaturgradienten und einem daraus resultierenden Wärmestrom in Gleichung 2.17 beschrieben worden. Überführt man den Wärme-

leitwert in die Wärmeleitfähigkeit, lautet die Gleichung:

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = \kappa \cdot A \frac{dT}{dx} \quad (2.29)$$

A und x sind Querschnittsfläche und Länge eines wärmedurchflossenen Körpers. In allgemeinerer Form wird der Temperaturgradient in allen drei Raumrichtungen beschrieben und mit $\dot{\mathbf{q}} = \frac{d\dot{Q}}{d\mathbf{A}}$, der Wärmestromdichte (analog zur elektrischen Stromdichte j), erhält man die Wärmeleitungsgleichung

$$\dot{\mathbf{q}} = -\kappa \cdot \text{grad } T \quad (2.30)$$

Um zur allgemeinsten Form der Wärmediffusionsgleichung zu gelangen, setzt man für ein kleines Volumen dV an, dass eine Wärmemengenänderung innerhalb von dV mit dem Divergenzoperator beschrieben werden kann.

$$\text{div } \dot{\mathbf{q}} dV = -\frac{dQ}{dt} \quad (2.31)$$

Die Wärmekapazität C des Volumens ist

$$C = c \cdot m = c \cdot \rho dV \quad (2.32)$$

c ist die spezifische Wärmekapazität, m die Masse und ρ die Dichte des Materials. Mit $dQ = C \cdot dT$ ergibt sich aus Gleichung 2.31

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{c \cdot \rho} \text{div } \dot{\mathbf{q}} \quad (2.33)$$

Setzt man nun Gleichung 2.30 in Gleichung 2.33 ein, erhält man die allgemeine Wärmediffusionsgleichung

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{\kappa}{c \cdot \rho} \text{div grad } T = -\frac{\kappa}{c \cdot \rho} \nabla^2 T \quad (2.34)$$

Die Vorfaktoren können zu einem thermischen Diffusionskoeffizienten oder auch Temperaturleitfähigkeit λ mit der Einheit $[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}]$ zusammengefasst werden

$$\lambda := \frac{\kappa}{\rho \cdot c} \quad (2.35)$$

Für die Wärmeleitfähigkeit κ ergibt sich somit folgende Formel:

$$\kappa = \lambda \cdot c \cdot \rho \quad (2.36)$$

Mikroskopisch betrachtet, teilt sich die Wärmeleitfähigkeit in zwei verschiedene Anteile auf. Der eine Teil der Wärme wird über Gitterschwingungen (Phononen) übertragen (κ_{ph}), der andere Teil wird über das elektronische System transportiert (κ_{el}).

$$\kappa = \kappa_{\text{ph}} + \kappa_{\text{el}} \quad (2.37)$$

Bei Isolatoren dominiert κ_{ph} , in Metallen überwiegt der elektronische Anteil κ_{el} . Phononen sind Quasiteilchen, die im Sinne des Welle-Teilchen-Dualismus eingeführt werden, um die Wärmediffusion über Gitterschwingungen (Wellen) in Analogie zur Teilchendiffusion beschreiben zu können. Phononen kann dann eine mittlere freie Weglänge l_{ph} und eine mittlere Zeit zwischen zwei Stößen

$$\tau_{\text{ph}} = \frac{l_{\text{ph}}}{\nu} \quad (2.38)$$

zugeordnet werden. ν ist hierbei die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Phononen und gleichzusetzen mit der Schallgeschwindigkeit des Mediums. Mit Hilfe des Phononenmodells konnte Debye folgenden Term für den phononischen Anteil der Wärmeleitfähigkeit ableiten:

$$\kappa_{\text{ph}} = \frac{1}{3} c_V \cdot \nu \cdot l_{\text{ph}} \quad (2.39)$$

c_V ist die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen. Die mittlere freie Weglänge der Phononen wird durch Streuprozesse an Inhomogenitäten wie Korngrenzen, Oberflächen und Verunreinigungen, sowie durch Phonon-Phonon-Streuung und durch Phonon-Elektron-Streuung begrenzt.

Der elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit ist über das Wiedemann-Franz-Gesetz direkt mit der elektrischen Leitfähigkeit verknüpft.

$$\frac{\kappa_{\text{el}}}{\sigma} = L \cdot T \quad (2.40)$$

L ist hierbei die Lorenz-Zahl und ist in der Theorie für entartete Elektronensysteme aus folgenden Naturkonstanten zusammengesetzt

$$L = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} = 2,45 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W} \cdot \Omega}{\text{K}^2} \quad (2.41)$$

In der Praxis gemessene Werte bei 0 °C stimmen recht gut mit diesem Wert überein. Bei sehr tiefen Temperaturen nimmt die Lorenz-Zahl aufgrund unterschiedlicher elektrischer und thermischer Relaxationszeiten im Allgemeinen kleinere Werte an [9]. Eine hohe Wärmeleitung in einem TEG vermindert die thermoelektrische Effizienz und sollte somit vermieden werden. Der direkte Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und elektronischem Anteil der Wärmeleitfähigkeit zeigt einen der konträren Trends in der thermoelektrischen Materialoptimierung. Bei der Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit steigt also auch immer die Wärmeleitfähigkeit mit. Ein geeigneterer Ansatz ist die Reduktion des phononischen Teils der Wärmeleitfähigkeit, da dieser weitestgehend unabhängig von den elektronischen Eigenschaften ist.

2.3 Materialien für die Thermoelektrik

In den vorherigen Kapiteln wurde aufgezeigt, welche Voraussetzungen ein gutes Thermoelektrikum mit sich bringen muss. Der Leistungsfaktor sollte hoch und die Wärmeleitfähigkeit niedrig sein. Ein maßgebliches Kriterium für alle drei in zT enthaltenen Materialparameter ist die Ladungsträgerkonzentration n eines Materials. Abbildung 2.4 zeigt den Seebeck-Koeffizienten, die elektrische Leitfähigkeit und die

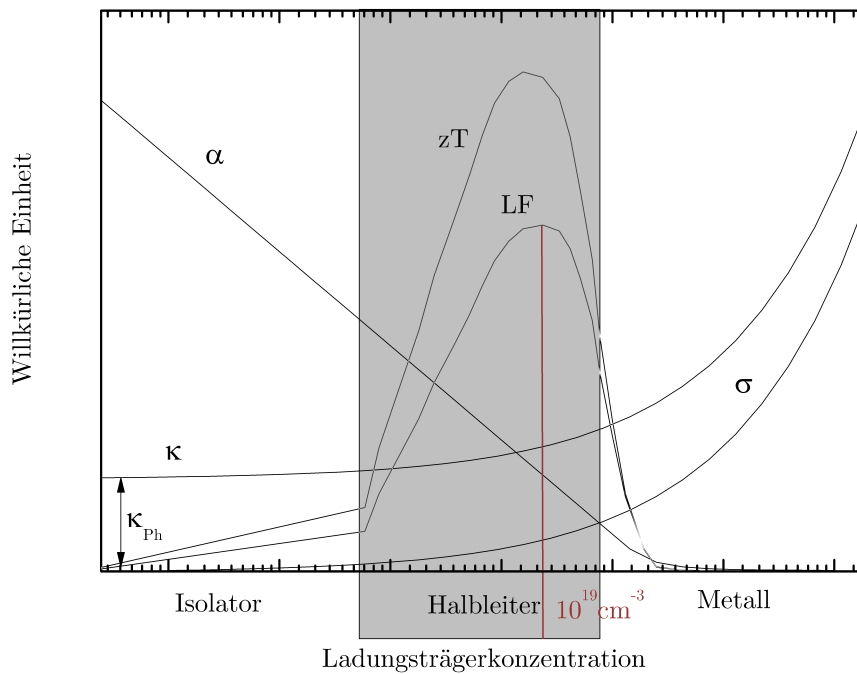


Abb. 2.4 – Der Seebeck-Koeffizient α , die elektrische Leitfähigkeit σ , die Wärmeleitfähigkeit κ , der Leistungsfaktor (LF) und zT aufgetragen gegen den natürlichen Logarithmus der Ladungsträgerkonzentration. Das Schema zeigt, dass die Abhängigkeit der einzelnen Materialparameter von der Ladungsträgerkonzentration nicht viel Spiel zur Optimierung lässt. Hochdotierte Halbleiter stellen ein klares Maximum sowohl für den Leistungsfaktor als auch in Konsequenz für zT dar. Isolatoren und Metalle sind aus thermoelektrischer Sicht uninteressant.

Wärmeleitfähigkeit schematisch in Abhängigkeit von dem natürlichen Logarithmus der Ladungsträgerkonzentration. Ein Isolator mit einer niedrigen Ladungsträgerkonzentration weist zwar einen hohen Seebeck-Koeffizienten auf, allerdings ist die

elektrische Leitfähigkeit sehr niedrig. Umgekehrt verhält es sich für Metalle. Das Optimum für zT ist daher dazwischen bei (hochdotierten) Halbleitern angesiedelt. Eine Übersicht über einige gute thermoelektrische Materialien mit positivem als auch negativem Seebeck-Koeffizienten für ein weites Temperaturspektrum findet sich in Abbildung 2.5 (entnommen aus [15]).

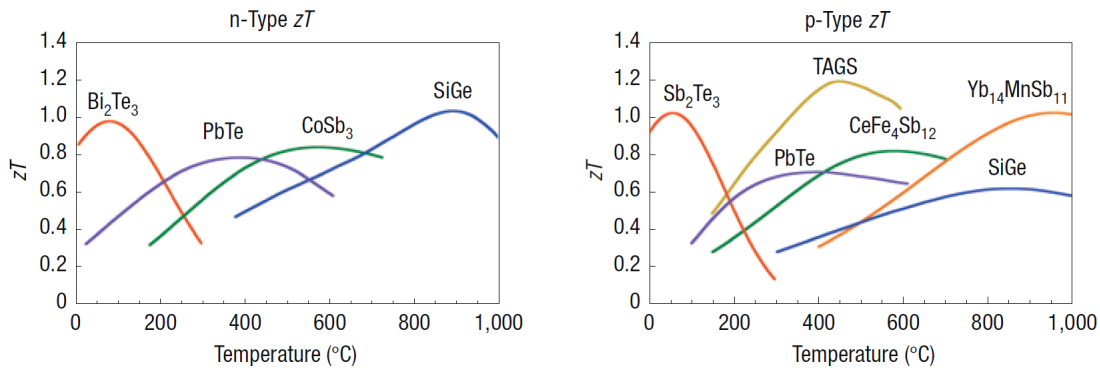


Abb. 2.5 – Übersicht über diverse thermoelektrische Materialien mit negativem (links) und positivem (rechts) Seebeck-Koeffizienten. Entnommen aus Snyder und Toberer 2008 [15], copyright: nature materials

2.3.1 Konzepte zur Verbesserung der thermoelektrischen Effizienz

Bisherige gute thermoelektrische Materialien weisen ein zT von ≈ 1 auf, im letzten Jahrzehnt wurden jedoch viele Fortschritte erzielt, die auch Gütezahlen > 1 möglich gemacht haben, siehe diverse Übersichtsartikel [15,17–23].

Verringerung des phononischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit

Eine Strategie zur Erhöhung der thermoelektrischen Gütezahl ist die Verringerung des phononischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit, sprich die Eindämmung der Ausbreitung von Gitterschwingungen. Dieser kann über viele verschiedene Wege erzielt werden. Zunächst sei die Legierungsbildung mit vorzugsweise schweren Ele-

menten genannt, hierzu zählen SiGe-Legierungen [24–26] sowie [1] und Heusler- bzw. Halb-Heusler-Legierungen [27]. Strukturell bedingte Phasenbildung gezeigt in $(\text{AgSbTe}_2)_{15}(\text{GeTe})_{85}$ [28], die Ausbildung von Nanoinklusiven in $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ [29] und ähnliche intrinsische Nanostrukturen wie in Bi_2Te_3 [30] können genutzt werden. Aber auch eine extrinsische Modulation der Struktur, wie der Einbau von Präzipitaten, die Einbettung von Nanopartikeln im Speziellen [31], können die phononische Wärmeleitung mindern. Hierzu zählt auch das „Herunterbrechen“ eines Materials beispielsweise via Kugelmühlverfahren auf Kristallite im Submikrometerbereich und das anschließende Heißpressen des Materials bei möglichst niedriger Temperatur, um die Nanokristallinität im Endprodukt zu wahren [26, 32–34]. Weiterhin erschwert der Einbau schwerer „Rattler“-Atome die Ausbildung bestimmter Schwingungsmoden und trägt so zu einer verringerten Wärmeleitung bei [35, 36]. In 2012 zeigte Biswas et al. eine Kombination aus mehreren Ansätzen auf verschiedenen Lngenskalaen für Bleitellurid [37]. Mit Hilfe von atomaren Streuzentren durch Dotieratome, intrinsischer Nanostrukturierung und zusätzlicher Kontrolle der sich ausbildenden Korngrenzen auf der Mesoskala konnte ein maximales zT von 2,2 erreicht werden.

Das in dieser Arbeit verwendete Verfahren [2] ordnet sich ebenfalls in diesen Abschnitt ein. Wie in den erwähnten Arbeiten von Poudel et al., Bux et al., Wang et al. und Joshi et al. [26, 32–34] wird auch hier ein nanoskaliges Ausgangsmaterial mittels Heißpressen bzw. Stromsintern zu einem nanokristallinen Festkörper verdichtet. Der Vorteil der hier verwendeten Methode liegt in der direkten Synthese des nanoskaligen Materials aus der Gasphase, so dass kein Zerkleinern eines Festkörpers notwendig ist. Eventuelle Verunreinigungen durch den Abrieb von Mahlkugeln während eines Zerkleinerungsprozesses sind somit ausgeschlossen. Ein weiterer Vorteil des Prozesses im Vergleich zu anderen Nano-Konzepten besteht darin, dass das Endprodukt bereits makroskopische Ausmaße hat und somit direkt in einem klassischen TEG Anwendung finden könnte.

Erhöhung des Leistungsfaktors

Neben der Verringerung der Wärmeleitfähigkeit im Nenner, gibt es Konzepte, wie mit Hilfe von Nanostrukturierung der Leistungsfaktor im Zähler der Gütezahl vergrößert werden kann. Hicks und Dresselhaus schlugen 1993 vor, die Quantisierung von Energiezuständen in eindimensionalen Systemen (Nanodrähte) [38] und Quantentopf-Strukturen [39,40] zu nutzen, um den Seebeck-Koeffizient zu erhöhen. Der Seebeck-Koeffizient ist proportional zur Steigung der Zustandsdichte nahe der Fermienergie [41]. Durch eine geschickte Manipulation der Zustandsdichte, kann also eine zT -Steigerung erzielt werden. Eine solche Manipulation der Zustandsdichte kann zum Beispiel dadurch erfolgen, dass regelmäßige Störstellen in ein Material eingebaut werden und sich ein Energiefilterungseffekt einstellt [42]. Niederenergetische Ladungsträger können dann nicht mehr am Transport teilnehmen, welches sich direkt auf die Zustandsdichte (und deren Steigung) auswirkt. Experimentell lässt sich das Konzept mit Hilfe von epitaktisch gewachsenen Quantenpunkt-Übergitterstrukturen realisieren und führte 2001 zu einem Rekord- zT von 2,4 in $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ [43] und 2002 zu einem ähnlich hohen Wert für ein PbSeTe -basiertes System [44].

2.3.2 Si und SiGe in der Thermoelektrik

Silizium

Silizium ist zunächst kein hervorstechend gutes Thermoelektrikum. Es kristallisiert in der Diamandstruktur (Fd-3m) und besitzt eine entsprechend hohe Wärmeleitfähigkeit ($156 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ undotiert, einkristallin bei Raumtemperatur [45]), die einen effizienten thermischen Kurzschluss im Material darstellt. Durch eine hohe Dotierung sinkt dieser Wert zwar dank Störstellenstreuung der Phononen, die thermoelektrische Gütezahl von stark n-dotiertem, einkristallinen Silizium jedoch erreicht lediglich einen Maximalwert von 0,2 bei 1000°C [33]. Dennoch steht Silizium im Fokus der thermoelektrischen Forschung aufgrund seiner nachhaltigen Eigenschaften. Seine Verfügbarkeit ist im Gegensatz zu manch anderem thermoelektri-

schen Material (praktisch) nicht limitiert, es ist bezahlbar und nicht umweltschädigend.

Konzepte, durch Nanostrukturierung die thermoelektrische Gütezahl zu verbessern, wurden im letzten Abschnitt für verschiedene Materialsysteme diskutiert. Im Fall des Siliziums gibt es ebenfalls nennenswerte Arbeiten, die diese Vorgehensweise untermauern. Zum einen gibt es Arbeiten, die an Silizium-Nanodrähten ein erhöhtes zT aufzeigen konnten. Hochbaum et al. [46] haben ein zT von 0,6 bei Raumtemperatur gefunden, welches hauptsächlich durch die verringerte Wärmeleitfähigkeit aufgrund von erhöhter Phononen-Grenzflächenstreuung in den nahezu eindimensionalen Strukturen hervorgerufen wird. Boukei et al. haben ein zT von ≈ 1 bei 200 K für 20 nm breite Nanodrähte beschrieben [47]. Weiterhin haben Tang et al. ein hochporöses Silizium mit einer durchschnittlichen Porengröße von 55 nm hergestellt, das ein zT von 0,4 bei Raumtemperatur aufweist [48]. Der Ansatz eines nanostrukturierten, ausgedehnten Festkörpers, der über ein nanoskaliges Zwischenprodukt verläuft, wurde bereits in Abschnitt 2.3.1 vorgestellt [26,33,34]. Ebenso der in dieser Arbeit verwendete Prozess, der im Methodenteil noch ausführlich erläutert wird.

Dass all diese Konzepte der Nanostrukturierung für Silizium besonders effektiv sind, hängt damit zusammen, dass Silizium einen sehr hohen intrinsischen Wärmetransport durch Gitterschwingungen besitzt. Die mittlere freie Weglänge von Phononen in Silizium kann deutlich über $1\mu\text{m}$ betragen [19]. Die künstliche Begrenzung der mittleren freien Weglänge durch den Einbau von zusätzlichen Streuzentren auf der Nanometerskala ist daher äußerst effizient für dieses Materialsystem.

Die Herausforderung in der Thermoelektrik besteht darin, ein Material so zu designen, dass es Phononen effektiv streut (Phononen-Glas) aber Elektronen hervorragend leitet (Elektronen-Kristall). Durch den Einbau von Hindernissen auf der Nanometerskala leidet in vielen Fällen auch die elektrische Leitfähigkeit. Doch auch hierbei zeigt sich, dass Silizium eine ausgezeichnete Wahl ist, da durch die hohe Dotierung die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Allgemeinen bei nur wenigen Nanometern liegt. Die Nanostrukturierung hat demnach einen kleineren Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit als auf die Wärmeleitfähigkeit und lässt eine Ver-

besserung des Quotienten aus beiden Größen $\frac{\sigma}{\kappa}$ zu.

Silizium-Germanium (SiGe)

Kombiniert man Silizium mit etwas Germanium, verringert sich die Wärmeleitfähigkeit drastisch (Stichwort: Legierungsbildung, Abschnitt 2.3.1), sodass Gütezahlen von 1 und mehr möglich sind [24–26, 49]. Dismukes et al. [24] haben bereits in den 1960igern SiGe-Legierungen auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Es wurden unterschiedliche Stöchiometrien mit n- und p-Dotierung in einem Zonen-Schmelz-Verfahren hergestellt. Die besten Werte für zT , 0,8 für p-dotiertes und 1 für n-dotiertes SiGe, konnten für die Germaniumanteile von 15 % und 30 % erzielt werden. Eine n-dotierte $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ -Probe selbiger Arbeit kommt auf maximal 0,7 bei 1000 K. $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ -Legierungen werden kurze Zeit später von der NASA in RTGs, die in „space batteries“ (Weltraumbatterien) eingesetzt werden, verwendet und haben ein maximales zT von 0,8 bei 800 °C (n-dotiert) [11, 26]. 1981 zeigen Rowe et al. [49] eine Reduktion der phononischen Wärmeleitfähigkeit von „einkristallinem“ SiGe zu $< 5 \mu\text{m}$ -kistrallinem SiGe um 28 %. Vining et al. [25] beschreiben 1991 ein zT von 1,04 für selbige Zusammensetzung und Kristallite der Größe $1,8 \mu\text{m}$. Der bisher beste Wert für n-dotierte $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ -Legierungen konnte 2008 von Wang et al. [26] publiziert werden. In dem schon mehrfach beschriebenen „top-down“-Prozess, in dem ein Kugelmühlverfahren und anschließendes Heißpressen verwendet werden, konnten Proben mit 22 nm mittlerer Kristallitgröße hergestellt werden, die ein maximales zT von 1,3 bei 1200 K aufwiesen. Ein maximales zT von 0,8 bei 1000 °C mit elegantem „bottom-up“-Ansatz konnte 2011 aus dieser Arbeit heraus publiziert werden [1] und im Laufe der Arbeit auf 0,88 bei 900 °C gesteigert werden.

In dieser Arbeit werden zwei verschiedene SiGe-Varianten unterschieden. Neben der klassischen Legierung, bei der Si- und Ge-Atome statistisch im Kristall verteilt sind, wird die Komposit-Variante vorgestellt, bei der größere Anreicherungen der jeweiligen Spezies aufgrund des Herstellungsprozesses wahrscheinlich sind. Die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit im Kompositmaterial kann unter anderem durch einen Grenzflächeneffekt, den Kapitza-Widerstand, zustande kom-

men [50,51]. Durch die ähnlichen Gitterkonstanten aber die unterschiedlichen Massen von Silizium und Germanium werden einige Schwingungsmoden schlechter durch den Kristall transportiert [52]. Analog zur Optik, haben Phononen eine endliche Chance, beim Übergang vom akustisch dichteren (Ge) in das akustisch dünnere Material (Si) totalreflektiert zu werden. Dadurch wird die Phononenleitung gestört.

Der Nachteil am Zusatz von Germanium im Bezug auf eine kommerzielle Nutzung ist seine geringe Verfügbarkeit und der damit verbundene hohe Preis. Erstrebenswert ist daher, den Germaniumanteil so gering wie möglich zu halten oder im günstigsten Fall eben ganz auf das Germanium zu verzichten.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Herstellung des thermoelektrischen Probenmaterials

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten nanokristallinen Proben sind in einem Zwei-Stufen-Prozess hergestellt worden. Zunächst sind Nanopartikel aus gasförmigen Präkursoren in einem Plasmareaktor hergestellt worden. Anschließend sind die Partikel mit Hilfe eines Stromsinterverfahrens zu ausgedehnten Festkörpern kompaktiert worden. Im Folgenden werden die beiden Prozessschritte näher beleuchtet.

3.1.1 Synthese von Nanopartikeln aus der Gasphase

Aufgrund der besonderen Eigenschaften nanoskaliger Materialien, ist das Interesse an Nanopartikeln in verschiedensten Anwendungsgebieten in den letzten Jahrzehnten stark gestiegen. Eine Übersicht über die Vielzahl von Herstellungs- und Anwendungsmöglichkeiten von Nanopartikeln aus der Gasphase findet man in [53–55]. Der Begriff „Nanopartikel“ wird für Partikel mit einem Durchmesser kleiner als 100 nm verwendet. Große Mengen an „bottom-up“-Nanopartikeln werden zur Zeit durch Flammenspraysynthese hergestellt [56, 57]. Da in einem Flammensprayprozess oxidierende Bedingungen vorherrschen, stellt die plasmagestützte Synthese eine gute Alternative dar, um sehr kleine und chemisch reine Partikel zu erzeugen [58]. Sowohl für Silizium- [59] als auch für Germanium-Nanopartikel [60] ist diese Methode bereits gezeigt worden. Die Funktionsweise eines Mikrowellenplasmareaktors wird

in [61] beschrieben. Durch ionisiertes Trägergas und Temperaturen im Bereich von 10^4 °C wird den gasförmigen Reaktanten hierbei genügend Energie zugeführt, um Zersetzungs-, Ionisierungs- und Radikalbildungsprozesse zu initiieren. Die Nanopartikel entstehen während des Abkühlens beim Verlassen der Plasmazone. Genauer werden diese Vorgänge sowie der Grad der Agglomeration der Primärpartikel zum Beispiel in [55, 62] untersucht. Die Aufskalierbarkeit der plasmagestützten Si-Nanopartikelsynthese ist bereits gezeigt worden [63].

Experimentelle Details

Die Nanopartikel, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, entstammen einem Plasmareaktor aus dem Institut für Verbrennung und Gasdynamik (IVG) der Universität Duisburg-Essen (Leitung: Prof. Dr. Christof Schulz / Dr. Hartmut Wiggers). Der in dieser Arbeit verwendete Reaktor basiert auf einer kommerziell erhältlichen Cyrannus Plasmaquelle der Firma „iplas“, die an einen 6 kW Mikrowellengenerator angeschlossen ist. Zur Plasmaerzeugung werden typischerweise zwischen 2 und 6 slm (Standardliter pro Minute) Argon und 1 bis 4 slm gasförmiger Wasserstoff in die Reaktorkammer geleitet. Das zu zersetzende Silan (SiH_4) (und

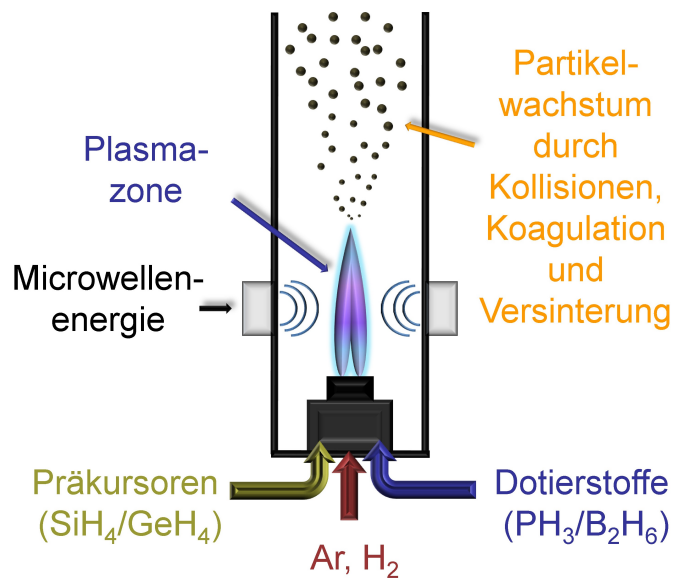


Abb. 3.1 – Schema der Nanopartikelherstellung in einem Plasmareaktor

German (GeH_4) im Fall von SiGe) hat dagegen einen üblichen Volumenstromanteil von 0,01 bis 0,15 slm. Im Volumenstrom des Silans befindet sich zusätzlich ca. 1 at.% Phosphin (PH_3), das zu elementarem Phosphor zerfällt und als n-Dotierung in die Partikel eingebaut wird oder ca. 0.5 at.% Diboran (B_2H_6), welches im Form von elementarem Bor später im Sinne einer p-Dotierung als Elektronenakzeptor dient. Der Betriebsdruck des Reaktors beträgt zwischen 10 und 200 mbar. Unter diesen Bedingungen können ungefähr 0,7 bis 10 g weich-agglomerierte Nanopartikel pro Stunde hergestellt werden. Die Größe der hauptsächlich einkristallinen Partikel kann durch Variation der genannten Parameter zwischen 4 und 50 nm eingestellt werden. Der Prozess in dieser Form wurde in [2] publiziert.

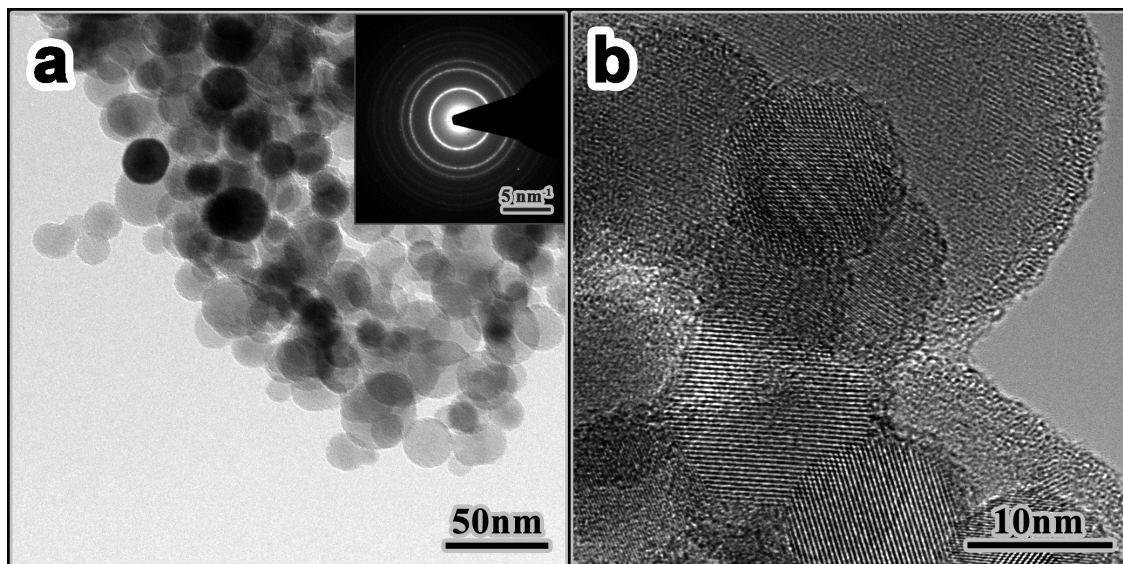


Abb. 3.2 – Elektronenmikroskopische Aufnahme der synthetisierten Nanopartikel: a) Hellfeldaufnahme und Beugungsbild, b) Hochauflösende Aufnahme

3.1.2 Verdichtung durch Stromsintern

Um aus Nanopartikeln ein für die Thermoelektrik verwertbares Material zu erhalten, ist zur Verdichtung des Probenmaterials ein Stromsinterverfahren herangezogen worden. Primitives Sintern ist schon seit Jahrtausenden bekannt, als wissenschaftliche Methode hat es sich zwischen 1920 und 1950 etabliert [64]. „Spark

Plasma Sintering“ (SPS) wird vorwiegend zur Herstellung von Keramiken verwendet [65, 66]. Anders als bei herkömmlichen Sintermethoden in Heizöfen, besteht der Reiz des Stromsinterns darin, dass die Energie in Form von Joule’scher Wärme lokal im Probenmaterial deponiert wird. Dabei wird die meiste Wärme in den Bereichen des Probenmaterials mit den höchsten elektrischen Widerständen freigesetzt. Im Fall einer Siliziumpulverschüttung wird angenommen, dass die Grenzen zwischen den zu versinternden Partikeln die Bereiche des höchsten Widerstandes darstellen. Diese Annahme begünstigt das Versintern der Partikel, ohne dabei das gesamte Probenmaterial aufzuschmelzen und so die nanokristallinen Eigenschaften des Materials zu verlieren. Dieser Ansatz zur Erhaltung der Nanostruktur ist bekannt und wurde 2000 für Y_2O_3 [67] und 2004 für ZrO_2 beschrieben [68, 69]. Simulationen der Strom- und Temperaturverteilung sind in 2005 veröffentlicht worden [70, 71]. Da weder „Sparks“ (Funken) noch Plasma bei der Verwendung nachgewiesen werden konnten, haben sich die Synonyme „Feldaktivierte Sintertechnik“ (FAST) und „Current-activated pressure-assisted densification“ (CAPAD, zu deutsch: Stromaktivierte, druckassistierte Verdichtung) als sinnvoll erwiesen.

Experimentelle Details

Hauptsächlich ist in dieser Arbeit mit einer kommerziellen Sinteranlage „HP D 5/2“ von „FCT Systeme GmbH“ gearbeitet worden. Lediglich die erste Si-Probenserie ist mit einer „HP D 40“ von selbigem Anbieter hergestellt worden. Das zylinderförmige Presswerkzeug aus Graphit mit einem Innendurchmesser von 20 mm ist mit einer mit Bornitrid besprühten Graphitfolie ausgekleidet und mit ungefähr 2-3 g Nanopartikelpulver befüllt worden. (Abbildung 3.3, links). Anschließend wurde das Pulver in einer pneumatischen Presse mit einer Kraft von 5-10 kN vorkompaktiert. Vor dem Einsetzen in die Sinteranlage wurde das Presswerkzeug mit einem Filzmantel umhüllt, um Wärmestrahlung während des Prozesses einzudämmen. Der Sintervorgang lief anhand eines am PC entworfenen Rezepts vollkommen automatisiert ab. Zunächst wurde an allen Proben eine Kraft von 11 kN angelegt, welches einem Druck von 35 MPa entspricht und auf die maximale Drucktoleranz des Graphitwerkzeugs zurückzuführen ist. Anschließend wurde bei maximaler Leistung

3.1 Herstellung des thermoelektrischen Probenmaterials



Abb. 3.3 – Ein mit Nanopartikeln (braunes Pulver) gefüllter Graphittiegel (links), bevor dieser zur Verdichtung der Partikel in die Sinteranlage „HP D 5/2“ von „FCT Systeme GmbH“ (rechts) eingesetzt wird.

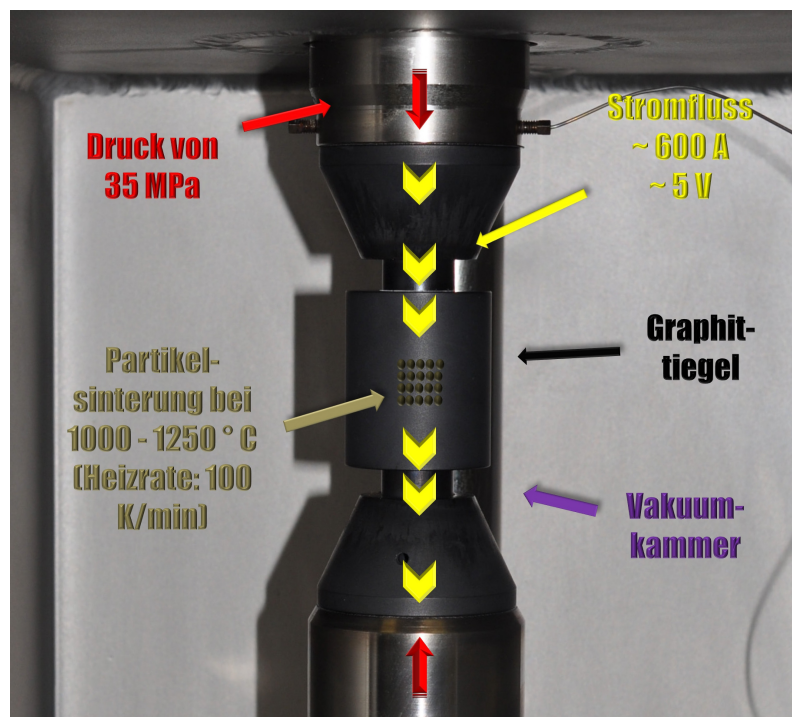


Abb. 3.4 – Blick in den evakuierbaren Probenraum der Spark-Plasma-Sinteranlage mit Pressstempel und Graphittiegel

geheizt, bis ein Pyrometer die Temperatur am oberen Pressstempel messen konnte (ca. 450 °C) und die elektrische Leistung entsprechend der programmierten Heizrate geregelt werden konnte. Die Heizrate wurde während dieser Arbeit nicht verändert und betrug bei allen Proben 100 K/min. Sobald die Zieltemperatur erreicht wurde (variiert in dieser Arbeit zwischen 1000 - 1250 °C), wurde diese für weitere 3 Minuten gehalten, da nach dieser Zeit typischerweise keine weitere signifikante Verdichtung mehr stattgefunden hat. Anschließend ist wieder mit konstanter Kühlrate abgekühlt worden. Wie schon die Heizrate wurde auch die Kühlrate im Rahmen dieser Arbeit nicht variiert und lag bei allen Proben bei 100 K/min.

3.2 Messung der thermoelektrischen Transporteigenschaften

In diesem Kapitel werden die Methoden zur Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften des versinterten Probenmaterials beschrieben.

3.2.1 Probenvorbereitung für die nachfolgenden Messungen

Zur Messung der Transporteigenschaften sind aus dem zylinderförmigen, versinterten Probenmaterial zwei quaderförmige Probenstückchen mit einer Präzisionssäge „Accutom-50“ von „Struers“ herausgeschnitten worden. Diese sind, sofern nicht anders beschrieben, aus der ungefähren Mitte des Probenmaterials entnommen worden (Abbildung 3.5). Zur Messung der elektrischen Transporteigenschaften wurden Probenstäbchen mit den Abmessungen ca. 1 - 2 mm x 1 - 2 mm x 6 - 12 mm ausgesägt und an einer Seite mit einem feinen Schleifpapier von eventuellen Oxidanreicherungen an der Oberfläche befreit. Für die Messung der Temperaturleitfähigkeit sind Stückchen mit den Abmessungen 10 mm x 10 mm x 1 - 3 mm hergestellt worden.

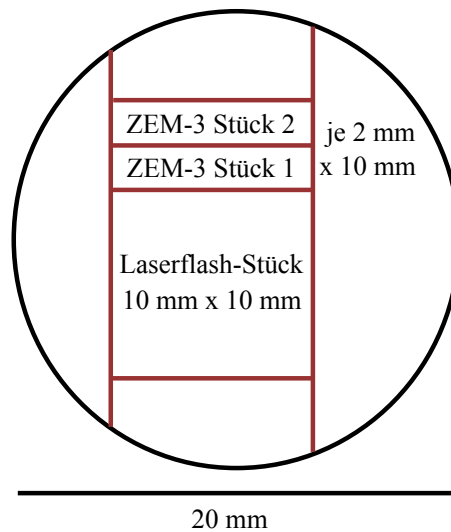


Abb. 3.5 – Standardaufteilungsschema der gesinterten Proben in kleinere Stückchen zur Messung der Transporteigenschaften. Die Proben sind entlang der roten Linien mit einer Präzisionssäge der Firma „Struers“ gesägt worden.

3.2.2 Seebeckkoeffizient

Der Seebeck-Koeffizient ist mit Hilfe des kommerziellen Messaufbaus „ZEM-3“ der Firma „Ulvac Technologies Inc.“ temperaturabhängig von Raumtemperatur bis zu 1000 °C vermessen worden. Das zu vermessende Probenstück wird mit Graphitfolie abgetrennt zwischen zwei Platin-Elektroden fest eingespannt (Druckkontakt). Die Graphitfolie dient hierbei den Platin-Elektroden als Schutz, da Silizium bei höheren Temperaturen mit Platin legiert. Die Probe wird seitlich zusätzlich mit zwei C-Typ-Thermoelementen (Wolfram-Rhenium-Legierungen mit unterschiedlichem Rheniumgehalt in Plus- und Minusschenkel) kontaktiert (siehe Abbildung 3.6). Zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten wird durch eine Heizung an der unteren Elektrode ein Temperaturgradient über der Probe aufgebaut. Der Temperaturunterschied wird mit Hilfe der seitlichen Thermopaare bestimmt, während an den jeweils gleichen Schenkeln der beiden Thermopaare zusätzlich die Seebeckspannungen gemessen werden. Die Steuerung des Messaufbaus erfolgt durch das mitgelieferte „Labview“-Programm („National Instruments“) von „Ulvac Techno-

logies Inc.“. Es können im Messprogramm verschiedene Temperaturgradienten pro Temperaturschritt ausgewählt werden. Der Seebeck-Koeffizient ergibt sich aus der Steigung, wenn man die Seebeck-Spannung gegen den Temperaturgradienten aufträgt. Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit haben sich Temperaturgradienten von ca. 2, 4 und 6 K über der Probe pro Messschritt als sinnvoll erwiesen. Weiterhin wird von der Software der Seebeckspannungsanteil der Zuleitungen vom gemessenen Wert subtrahiert. Alle Messungen haben in 100 mbar Heliumatmosphäre stattgefunden. Der Hersteller gibt eine Messungenauigkeit von 7 % an, welches in eigenen Messungen für den statistischen Fehler als sinnvoller Wert bestätigt werden konnte.

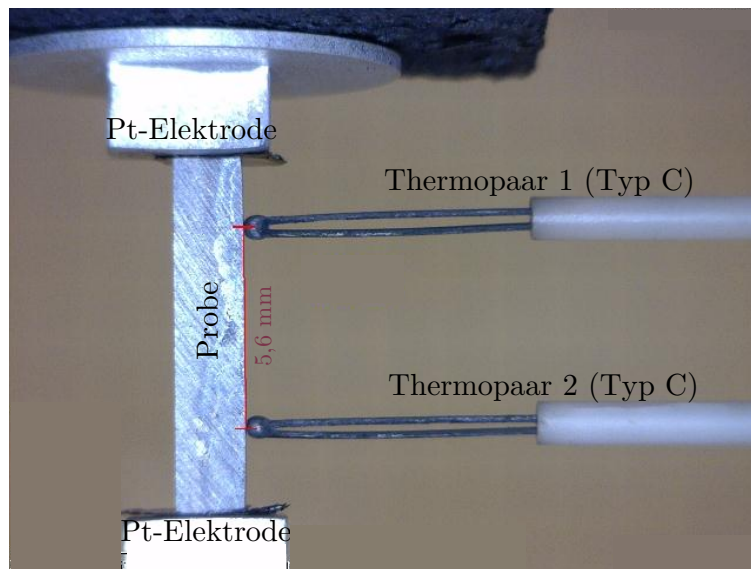


Abb. 3.6 – Die Messanordnung zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit in einem „ZEM-3“ der Firma „Ulvac Technologies Inc.“

Bevor das „ZEM-3“ von „Ulvac Technologies Inc.“ zur Verfügung stand, sind einige Proben an einem alternativen Messstand von „MMR Technologies INC.“ vermessen worden. Dabei handelt es sich um eine Referenzmethode, bei der der Seebeck-Koeffizient über einen Draht aus Konstantan mit bekanntem Seebeck-Koeffizienten bestimmt worden ist. Hierzu ist für jede Probe ein Messtreifen symmetrischen Aufbaus mit Hilfe von thermisch verdampften Silber und einem Al_2O_3 -Substrat präpariert worden (Abbildung 3.7). Die Probenstückchen haben Abmessungen von ungefähr 1 mm x 4 mm x 0,4 mm. Am oberen Ende des Messtreifens befindet sich ein

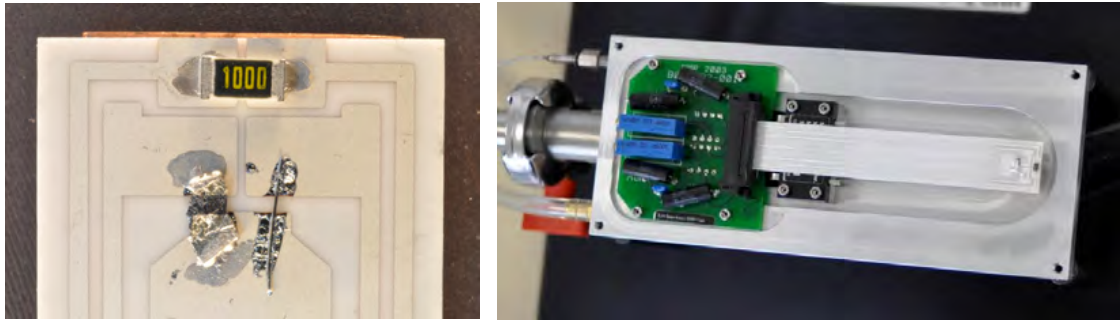


Abb. 3.7 – Referenzmethode zur Messung des Seebeck-Koeffizienten an einem Messstand von „MMR Technologies INC.“. Links: Probe mit Referenz auf Probenhalter, rechts: gesamte Probenkammer.

Heizwiderstand zur Einstellung eines Temperaturgradienten. Der Heizwiderstand sowie ein Joule-Thomson-Kühler zur Einstellung einer Messtemperatur zwischen -120°C und 200°C werden von der Temperaturregelleinheit „K20“ gesteuert. Die durch den Temperaturgradienten resultierenden Spannungssignale über der zu messenden Probe und der Referenzprobe werden von der Messeinheit „SB-100“ erfasst und in der Messsoftware ausgewertet. Die Messung erfolgte in einer kleinen Vakuumkammer bei ca. 10^{-3} mbar. Durch die Messung der Seebeckspannung über der Referenzprobe und deren bekannten Seebeck-Koeffizienten kann auf den angelegten Temperaturgradienten geschlossen werden. Hierbei wird aufgrund der symmetrischen Anordnung vorausgesetzt, dass der Temperaturgradient über der zu messenden Probe und der Referenzprobe identisch sind. Mit dem Temperaturgradienten und der gemessenen Seebeckspannung über der unbekannten Probe, kann nun der Seebeck-Koeffizient berechnet werden.

3.2.3 Spezifische elektrische Leitfähigkeit

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit ist in der selben Konfiguration und an dem selben Probenstück wie der Seebeck-Koeffizient gemessen worden (siehe Kapitel 3.2.2). Man bedient sich dem Prinzip einer 4-Leiter-Messung, bei der Strom und Spannung an unterschiedlichen Kontaktpunkten in die Probe eingeprägt beziehungsweise gemessen werden. Dies hat zum Vorteil, dass die gemessenen Widerstandswerte unabhängig von Kontaktwiderständen sind. Die Aufprägung des

Stroms erfolgt flächig über die beiden äußeren Platinelektroden. Die Spannung wird wie schon bei der Messung des Seebeck-Koeffizienten zwischen den jeweils gleichen Schenkeln der C-Typ-Thermoelemente gemessen. Es wird ein Strom sukzessive in beide Richtungen angelegt und aus der Steigung der Strom-Spannungs-Charakteristik ein Widerstandswert ermittelt. Dieser wird wiederum mit den geometrischen Abmessungen der Probe zu einem spezifischen Widerstandswert transformiert. Der Querschnitt der Proben wird hierfür mit einer Mikrometerschraube bestimmt, während der Abstand der Thermoelemente mit einer Kamera bestimmt wird. Der angelegte Strom wird möglichst klein gewählt ($\approx \text{mA}$), um sich ausbildende Temperaturgradienten durch den Peltier-Effekt zu minimieren. Der Gerätehersteller gibt eine Messunsicherheit von 10 % an, welches in eigenen Messungen bestätigt werden konnte. Die größte Unsicherheit resultiert hierbei aus der Abstandsmessung der Thermoelemente.

Für eine der ersten Probenserien ist auch hier auf einen alternativen Messstand von „MMR Technologies INC.“ zurückgegriffen worden. Eine van-der-Pauw-

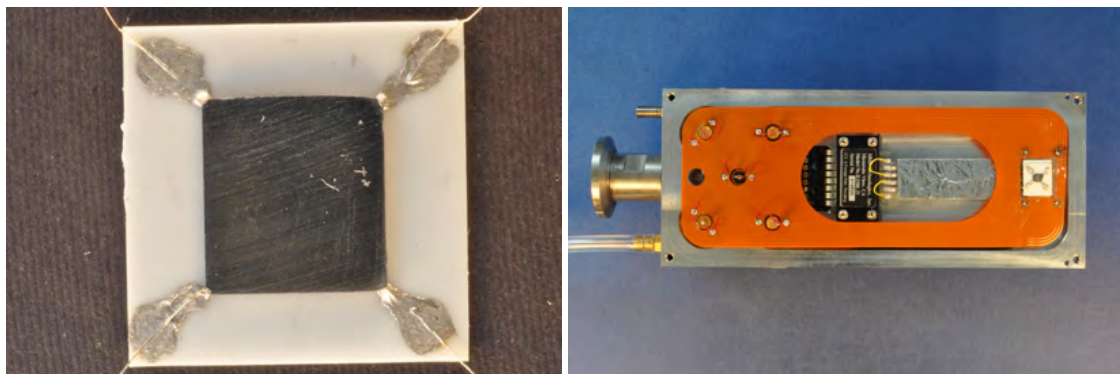


Abb. 3.8 – Van-der-Pauw-Messstand von „MMR Technologies INC.“ zur Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit: Links: kontaktierte $400\ \mu\text{m}$ dicke Probe, rechts: gesamte Probenkammer.

Messung ist mit Hilfe der Messeinheit „H-50“ durchgeführt worden. Dafür ist ein Probenstückchen mit den Abmessungen $4\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 0,4\text{ mm}$ auf ein isolierendes Al_2O_3 -Substrat aufgebracht worden und an den Ecken mit Silberleitlack und vier Silberdrähten kontaktiert worden (siehe Abbildung 3.8). Nach der Durchführung aus der Messkammer (Vakuum von ca. 10^{-3} mbar) sind die Messsignale über Triaxialkabel zur Messeinheit geführt worden. Bei der van-der-Pauw-Methode wird

an zwei nebeneinander liegenden Ecken A und B der Probe ein Strom I_{AB} aufgeprägt und an den anderen beiden Ecken C und D die Spannung U_{CD} gemessen. Daraus ergibt sich der Widerstand

$$R_{AB,CD} = \frac{U_{CD}}{I_{AB}}. \quad (3.1)$$

Aufgrund der hohen Symmetrie der Probe ergibt sich der spezifische Widerstand ρ näherungsweise zu

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot R_{AB,CD}. \quad (3.2)$$

d beschreibt hierbei die Dicke der Probe, in diesem Fall also $400 \mu\text{m}$. Es werden alle möglichen vier Messkonfigurationen, die sich aus der cyclischen Vertauschung der Messkontakte ergeben, durchgewechselt und eine gemittelte, spezifische elektrische Leitfähigkeit daraus errechnet. Die Herleitung der Formeln zur Auswertung von van-der-Pauw-Messungen finden sich in der Original-Publikation aus dem Jahr 1958 [72].

3.2.4 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit setzt sich laut Gleichung 2.36 aus drei Einzelgrößen zusammen, die getrennt voneinander zu bestimmen sind. Es handelt sich um die Temperaturleitfähigkeit, die spezifische Wärmekapazität und die Dichte, deren Bestimmungsmethoden im Folgenden näher erörtert werden.

Temperaturleitfähigkeit

Zur Messung der Temperaturleitfähigkeit wurde eine kontaktfreie Flash-Methode verwendet, die 1961 erstmals von Parker et al. beschrieben wurde [73]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf eine kommerzielle Laserflash-Apparatur „LFA 457 Microflash“ der Firma „Netzsch“ zurückgegriffen. Hierbei wird mit einem kurzem ($\approx 300 \mu\text{s}$) Laserpuls der Wellenlänge 1064 nm die Unterseite einer Probe erwärmt

und zeitabhängig die Temperaturveränderung auf der Oberseite mittels eines InSb-Infrarotdetektors gemessen. Zur idealerweise vollständigen Absorption des Laserpulses an der Unterseite der Probe und zur gleichmäßigen Emission von Infrarotstrahlung an der Oberseite der Probe wird die Probe vor einer Messung gleichmäßig mit einer Graphitschicht versehen. Das Probenstück hat die Abmessungen 10 mm x 10 mm x 1 - 3 mm und wurde ebenso wie das Stückchen zur Messung der elektrischen Transportkoeffizienten mit der Präzisionssäge „Accutom 50“ von „Struers“ aus der Mitte eines versinterten Probenkörpers herausgeschnitten. Zur Auswertung des Messsignals muss die allgemeine Wärmediffusionsgleichung von Fourier herangezogen werden (Gleichung 2.34).

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{\kappa}{c \cdot \rho} \nabla^2 T \quad (3.3)$$

Löst man Gleichung 3.3 für den eindimensionalen Fall mit den entsprechenden Anfangs- und Randbedingungen, so erhält man als zeitabhängige Lösung für die Temperatur folgende Gleichung:

$$T(L, t) = \frac{Q_0}{c \cdot \rho \cdot L} \cdot \Phi_0 \left(\frac{L}{\sqrt{2 \cdot \lambda \cdot t}} \right) \quad (3.4)$$

Hierbei ist Q_0 die Wärmemenge, die von einem Laserpuls auf die Probe übertragen wird, L ist die Diffusionslänge und somit die Probendicke und Φ_0 eine normierte, zentrierte Gauß'sche Fehlerfunktion der Form

$$\Phi_0(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^z e^{-\frac{1}{2}x^2} dx \quad (3.5)$$

Abbildung 3.9 zeigt zwei typische Messsignale für die Erwärmung der Oberseite einer Silizium und einer SiGe-Probe in der Laserflash-Apparatur. Aus der Lage des $t_{0,5}$ -Wertes der Gauß'schen Fehlerfunktion Φ_0 , die im einfachsten Fall zur Anpassung der Messwerte verwendet wird, kann mit Hilfe von tabellierten Werten für Φ_0 über folgende Beziehung die Temperaturleitfähigkeit λ berechnet wer-

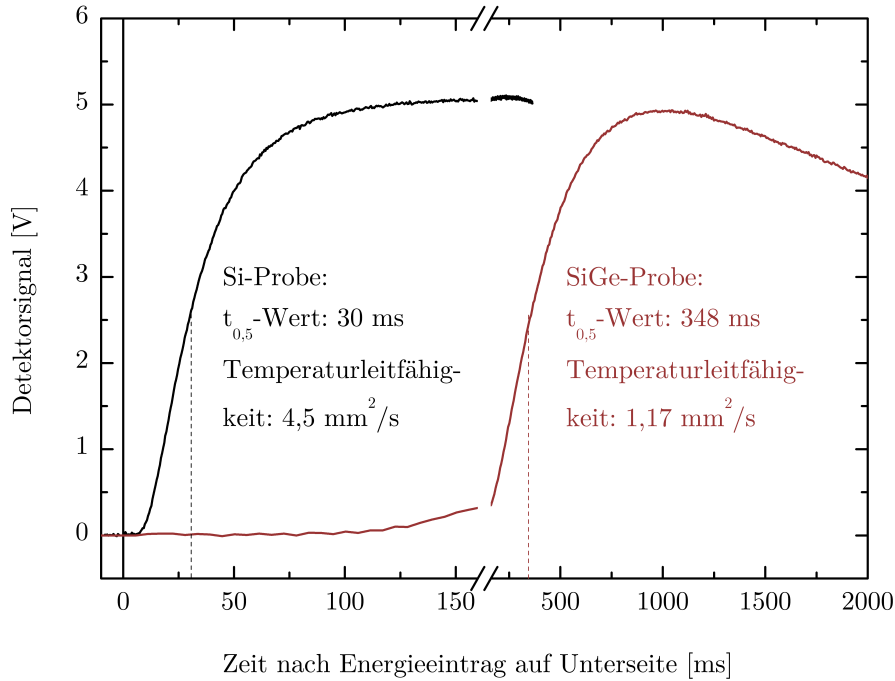


Abb. 3.9 – Typische Messsignale der Laserflash-Apparatur. Der $t_{0,5}$ -Wert wird von der Software automatisch ermittelt und wird zur Berechnung der Temperaturleitfähigkeit benötigt. Aufgrund unterschiedlicher Temperaturleitfähigkeiten erwärmt sich die Oberseite einer Siliziumprobe schneller als die einer SiGe-Probe.

den.

$$\lambda = \frac{1,388 \cdot L^2}{\pi^2 \cdot t_{0,5}} \quad (3.6)$$

Als Randbedingung gilt hier, dass die Probe in lateraler Geometrie unendlich weit ausgedehnt ist (eindimensionaler Fall). Weiterhin gilt als Anfangsbedingung, dass die Absorption des Laserpulses ausschließlich in der Graphitschicht erfolgt und dass der Laserpuls unendlich kurz ist im Vergleich zur Wärmediffusionszeit in der Probe. Es handelt sich bei der soeben geschilderten Herleitung um das „adiabatische Modell“, welches keinerlei Austausch von Wärme mit der Umgebung berücksichtigt. 1963 haben Cape und Lehmann [74] das Modell derart verfeinert, sodass einerseits die Abstrahlung von Wärme berücksichtigt wird und andererseits der Laserpuls als endlich angesehen wird. Die in dieser Arbeit verwendete Anpassung mit dem Cape-

Lehmann-Modell beschreibt die gemessenen Temperaturverläufe in der Regel am besten und liefert somit die verlässlichsten Ergebnisse für λ . Die Messungen sind in einer dynamischen Stickstoffatmosphäre mit einem Durchfluss von 75 ml/min durchgeführt worden. Bei jedem Temperaturschritt sind drei Messpunkte mit je 1 Minute Equilibrierungspause zwischen den Einzelmessungen aufgenommen worden.

Spezifische Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität kann im Prinzip ebenfalls mit der „LFA 457 Microflash“ der Firma „Netzsch“ vermessen werden, wenn man zusätzlich zu der zu vermessenden Probe eine Referenzprobe mit bekanntem c_p vermisst und annimmt, dass der Energieeintrag des Laserpulses, der sich in Q_0 in Gleichung 3.4 widerspiegelt, in Probe und Referenz gleich ist.

Vergleicht man die absoluten Intensitäten der Messsignale von der Probe (Index: s) und der Referenzprobe (Index: ref), kann die spezifische Wärmekapazität der Probe folgendermaßen berechnet werden:

$$c_{p,s} = \frac{I_{\text{ref}} \cdot \rho_{\text{ref}} \cdot L_{\text{ref}}}{I_s \cdot \rho_s \cdot L_s} \cdot c_{p,\text{ref}} \quad (3.7)$$

Aufgrund eines immer wiederkehrenden starken Anstiegs der spezifischen Wärmekapazität bei sehr hohen Temperaturen wurden zusätzlich zu den Messungen in der „LFA 457 Microflash“ drei Silizium-Proben mit einem Differenzwärmestromkalorimeter „DSC 404 F1 Pegasus“ (ebenfalls von der Firma „Netzsch“) vermessen. Hierfür sind die Proben in einem Al_2O_3 -Tiegel gegen einen Standard mit bekannter Wärmekapazität (Saphir) in dynamischer Argonatmosphäre (50 ml/min) vermessen worden. Die Proben und der Standard sind dabei mit 20 K/min von Raumtemperatur auf 1000 °C aufgeheizt worden, wobei die dazu benötigte Heizleistung verglichen und mit deren Hilfe auf die unbekannte Wärmekapazität der Probe geschlossen werden konnte. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.10 dargestellt. Die Kurven zeigen im gemessenen Temperaturintervall praktisch keine Temperaturabhängigkeit und bewegen sich um den Literaturwert $0,7 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}$ [75] für reines Silizium herum. Da die

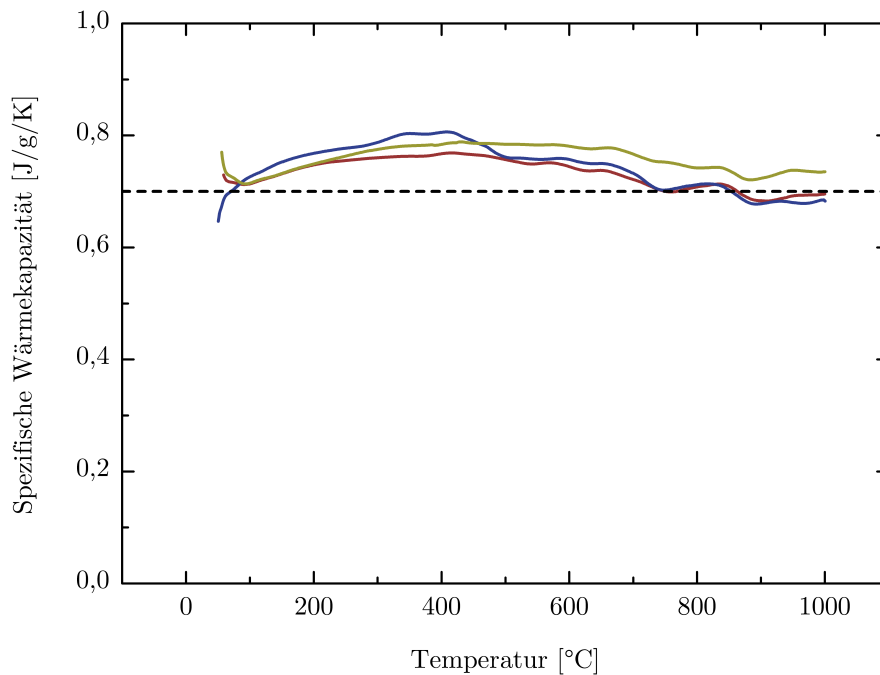


Abb. 3.10 – Spezifische Wärmekapazitäten von nanokristallinen Siliziumproben ermittelt mit einem Differenzwärmestromkalorimeter „DSC 404 F1 Pegasus“ von „Netzsch“.

DSC-Messmethode zur Bestimmung von Wärmekapazitäten auch vom Hersteller als zuverlässiger als die „Laser Flash“-Methode eingestuft wird, ist zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der Siliziumproben dieser Arbeit daher stets temperaturunabhängig $0,7 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$ verwendet worden. Für die SiGe-Proben sind Werte von Amano et al. [76] herangezogen worden.

Dichte

Die Dichte der versinterten Proben wurde mit Hilfe des Archimedes-Prinzips bestimmt. Das Gewicht eines möglichst großen Probenstücks (meistens das Stück zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit) wurde mit einer Präzisionswaage von „Mettler Toledo“ nach zweimaligem Ausheizen bei 200 °C für 2 Minuten erst an Luft und anschließend in deionisiertem Wasser bestimmt. Die Waage ist mit

einem Dichtebestimmungsbausatz zu Excellence XP/XS Analyse-Waagen ausgestattet gewesen. Um Schwankungen der Waage zu erkennen, sind die Messungen zeitabhängig durchgeführt worden. Jede Sekunde wurde ein Messwert erfasst und in einer Textdatei abgespeichert. Um Bläschenbildung und somit eine Verfälschung des Messergebnisses zu vermeiden, wurden zum Einen 2 Tropfen eines Tensids in das Wasserbecken gegeben und die Probe zum anderen mit der Pinzette nach dem Eintauchen etwas geschüttelt. Sind die zwei Messwerte für das Gewicht an Luft m_{Luft} und das Gewicht im Wasser m_{Wasser} bestimmt, kann mit Hilfe von Gleichung 3.8

$$\rho = \frac{m_{\text{Luft}}}{m_{\text{Luft}} - m_{\text{Wasser}}} \cdot (\rho_{\text{Wasser}} - \rho_{\text{Luft}}) + \rho_{\text{Luft}} \quad (3.8)$$

aufgrund der ungleichen Auftriebskräfte in den beiden Medien die Dichte ρ der Probe bestimmt werden. Die Dichte von Wasser ρ_{Wasser} wurde temperaturspezifisch auf 0.1 °C genau verwendet. Hierfür wurde die Temperatur des Wassers mit einem Präzisionsthermometer bestimmt. Für die Dichte von Luft ρ_{Luft} wurde ein Wert von 0.0012 g/cm³ angenommen. Meist wurde der ermittelte Wert ins Verhältnis zu einkristallinem, nichtporösen Silizium 2,336 g/cm³ [77] gesetzt, um als Maß für die Porosität der Probe interpretierbar zu sein.

3.2.5 Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit

Der Seebeck-Koeffizient und die elektrische Leitfähigkeit sind makroskopische Größen die auf den intrinsischen Eigenschaften Ladungsträgerkonzentration und Ladungsträgerbeweglichkeit beruhen. Durch Messung dieser beiden Transporteigenschaften kann man sich in bestimmten Fällen Zugang zur Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit verschaffen.

Ladungsträgerkonzentration

Im Fall von degenerierten Halbleitern gilt der in Kapitel 2.2.2 behandelte Zusammenhang zwischen Seebeck-Koeffizient, Ladungsträgerkonzentration und Tempera-

tur. Ist der gemessene Seebeck-Koeffizient linear von der Temperatur abhängig, ergibt sich für die Steigung m_{St} nach Gleichung 2.28 im Theorieteil

$$m_{\text{St}} = \frac{8\pi^2 k_{\text{B}}^2}{3eh^2} \cdot m^* \cdot \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (3.9)$$

Löst man Gleichung 3.9 nach n auf, so kann die Ladungsträgerkonzentration innerhalb des linearen Bereiches mit

$$n = \frac{\pi}{3} \cdot \left(\frac{8\pi^2 k_{\text{B}}^2}{3eh^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{m^*}{m_{\text{St}}}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.10)$$

bestimmt werden. In der ersten Klammer befinden sich ausschließlich Naturkonstanten, während im hinteren Teil der Gleichung neben der ermittelten Steigung des Seebeck-Koeffizienten mit der Temperatur noch die effektive Masse der Ladungsträger auftaucht. Die in dieser Arbeit berechneten Werte wurden mit einer temperaturunabhängigen effektiven Masse für Elektronen in hochdotiertem Silizium von $m^* = 1.1m_e$ [78] berechnet. Für Defektelektronen wurde eine effektive Masse von $m^* = 1.3m_e$ [78] verwendet.

Ladungsträgerbeweglichkeit

Die in dieser Arbeit berechneten Beweglichkeiten wurden aus der Gleichung 2.27 bestimmt. Durch Umstellung nach μ erhält man

$$\mu = \frac{\sigma}{n \cdot e} \quad (3.11)$$

Zur Berechnung von μ werden die Ladungsträgerkonzentration aus Kapitel 3.2.5, die spezifische elektrische Leitfähigkeit aus Kapitel 3.2.3 sowie die Elementarladung benötigt.

Zur Überprüfung dieser Werte wurden zu ausgewählten Proben Hall-Messungen durchgeführt. Der Hall-Effekt wurde 1879 von Hall entdeckt [79] und beschreibt

wie die transversal gerichtete Lorenz-Kraft, die auf bewegte Ladungen in einem Magnetfeld wirkt, eine Hallspannung transversal zum Stromfluss in einem Leiter, der sich in einem Magnetfeld befindet, erzeugt. Die Hall-Messmethode ist eine klassische Methode zur Bestimmung von Ladungsträgerkonzentrationen und -beweglichkeiten.

3.3 Methoden zur Strukturaufklärung

3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheiten und der Mikrostruktur der Proben stand ein „JSM 7500 F“ der Firma „Jeol“ zur Verfügung. Das Gerät war mit einem EDX-Detektor von der „Bruker AXS GmbH“ ausgestattet, welches den Zugang zu einer quantitativen Elementanalyse gewährte. Die Proben sind hierfür mit Diamantpartikelpaste (Durchmesser der feinsten verwendeten Partikel ist $1\text{ }\mu\text{m}$) aufbereitet worden. Teilweise sind die Proben zusätzlich mit H_2SiF_6 (Hexafluorokieselsäure) angeraut worden. Hierbei wird erstens das Silizium bevorzugt an Fehlstellen wie Korngrenzen weggeätzt und zweitens das SiO_x von der Oberfläche gelöst. Dies führt dazu, dass morphologische Eigenschaften wie Korngrenzen, die sich sonst oftmals nur im Transmissionsmodus an sehr dünn präparierten Proben erschließen, auch in Reflektionsgeometrie (normale REM-Draufsicht, bei langer Behandlung sogar am Lichtmikroskop) erkennbar werden. Weitere Einzelheiten sind dem entsprechenden Kapitel der Arbeit zu entnehmen.

Proben, die im STEM-Modus (Scanning Transmission Electron Microscopy) untersucht worden sind, sind, genau wie im folgenden Abschnitt (Transmissionselektronenmikroskopie) beschrieben, präpariert worden.

3.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Hochauflösende Bilder zur Untersuchung der Nanostruktur und Kristallinität der Proben, sowie energiegefilterte Aufnahmen zur orts aufgelösten Verteilung von Siliziumoxid in den Proben wurden an einem „Tecnai ST20“ von „FEI“ (Eindhoven) durchgeführt. Die Proben sind hierfür mechanisch bis auf eine Probendicke von ca. $80\text{ }\mu\text{m}$ mit einer „Tegrapol 20“ (Schleifmaschine) von „Struers“ geschliffen worden und anschließend in einem „Precision Ion Polishing System“ der Firma „Gatan, Inc.“ mit Argonionen bis auf Elektronentransparenz ausgedünnt worden.

3.3.3 Röntgendiffraktometrie und BET-Messungen

Zur Bestimmung von Struktur und Kristallitgrößen stand ein Diffraktometer in Transmissionsgeometrie (Siemens D5000 von „Bruker AXS GmbH“) und ein Diffraktometer in Reflektionsgeometrie „X’Pert PRO“ der Firma „PANalytical“ (Gruppe NanoPartikelProzessTechnik von Herrn Prof. Winterer, Uni Duisburg-Essen) zur Verfügung. Letzteres ist mit $\text{Cu} - K_{\alpha}$ -Strahlung mit 40 kV Beschleunigungsspannung und einem Anodenstrom von 40 mA betrieben worden. Eine Rietveld-Verfeinerung ist in dem Programm „fullprof“ [80] beziehungsweise in der frei zugänglichen Software „MAUD“ [81–84] erfolgt. Ausgangsdaten zum Anpassen der Kristallstrukturen wurden aus [85] übernommen.

Für die Messung in Reflektionsgeometrie ist jeweils ein kleines Stück Probenmaterial in einem Mörser zerrieben und anschließend in ein feines Kapillarröhrchen aus Glas überführt worden. Zur Messung in Reflektionsgeometrie ist entweder das jeweilige Stückchen für die Messung der elektrischen Eigenschaften oder der Temperaturleitfähigkeit herangezogen worden. Die Stückchen sind an der für die Messung relevanten Seite mit Diamantpartikelpaste (bis zu $1\text{ }\mu\text{m}$ Partikeldurchmesser) poliert worden um Oberflächenrauigkeitseffekte auszuschließen.

Zur Bestimmung der Partikelgrößen der in dieser Arbeit verwendeten Nanopartikel ist einerseits das Röntgendiffraktometer in Reflektionsgeometrie in der AG Winterer verwendet worden und zusätzlich eine BET-Messung durchgeführt wor-

den [86]. In einer solchen Messung wird über die Gasadsorption von typischerweise Stickstoff die freie Oberfläche eines (meist porösen) Materials bestimmt. Die tatsächliche Größe der Nanopartikel liegt in der Regel zwischen den beiden Werten, die sich aus der XRD-Messung und BET-Messung ergeben. Untersuchungen am Transmissionselektronenmikroskop (Abbildung 3.2) haben gezeigt, dass die Partikel größtenteils einkristallin sind und somit der Wert für die Kristallitgröße näher am tatsächlichen Wert für den Partikeldurchmesser liegt als der Wert, der sich aus der BET-Messung ergibt. Dass die BET-Messungen größere Durchmesser für die Partikel suggerieren, bestätigt das Vorhandensein von Agglomeraten.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Thermoelektrische Eigenschaften von nanokristallinem Silizium

Zunächst werden die Studien zu Phosphor-dotiertem, nanokristallinen Silizium vorgestellt. Hierbei wurden unterschiedliche Parameter wie Sintertemperatur, Ausgangspartikelgröße, Oxid- und Dotierstoffgehalt variiert. Sofern nicht anders beschrieben, sind die Proben mit 1 % Phosphor dotiert worden.

4.1.1 Variation der Sintertemperatur und Ausgangspartikelgröße

Um den Einfluss der Sintertemperatur auf die thermoelektrischen Eigenschaften von nanokristallinem Silizium zu untersuchen, sind Proben aus dem selben Ausgangsmaterial (24 nm mittlere Kristallitgröße), aber mit unterschiedlichen Sintertemperaturen hergestellt worden. Die Temperatur ist hierbei von 860 °C bis 1160 °C variiert worden. Die Proben sind zunächst mit der Referenzmethode von MMR Technologies bei Raumtemperatur untersucht worden (Siehe Methodenteil). Der Einfluss der Sintertemperatur auf die Transporteigenschaften der Proben bei Raumtemperatur ist in Abbildung 4.1 zusammengefasst. Insgesamt unterscheiden sich die Proben von 860 °C bis 1060 °C Sintertemperatur deutlich, während die Probe, die bei 1160 °C gesintert worden ist, ähnliche Eigenschaften aufweist wie die Probe, die bei 1060 °C hergestellt worden ist. Für eine Sintertemperatur von 860 °C bis 1060 °C nimmt die elektrische Leitfähigkeit von $1 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ auf $600 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ zu, gleichzeitig reduziert sich der

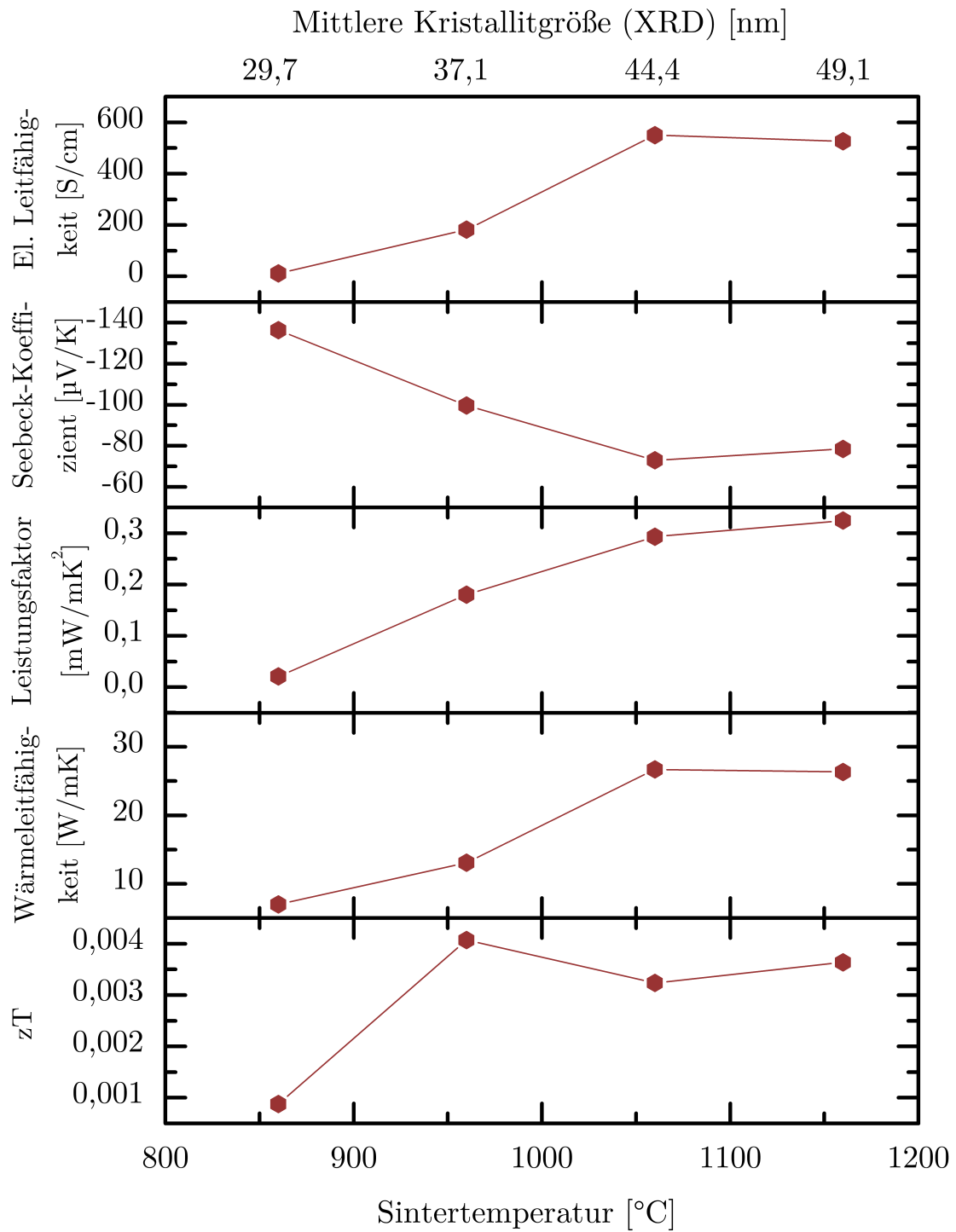


Abb. 4.1 – Einfluss der Sintertemperatur und der Kristallitgröße auf die Transporteigenschaften von Silizium bei Raumtemperatur, gemessen mit dem Messstand von „MMR Technologies“

Seebeck-Koeffizient von $140 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$ auf $80 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$. Dieses Verhalten lässt auf eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit mit steigender Sintertemperatur schließen. Ähnlich wie die elektrische Leitfähigkeit, steigt auch die Wärmeleitfähigkeit von $6 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ für 860°C Sintertemperatur auf $28 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ für eine Sintertemperatur von 1060°C , welches auf einen steigenden Grad der Versinterung des Ausgangspulvers und erhöhtes Kornwachstum mit steigender Sintertemperatur schließen lässt. Die über XRD bestimmten mittleren Kristallitgrößen reichen von 30 nm für 860°C bis 49 nm für 1160°C und bekräftigen die These. Die Erhöhung der Sintertemperatur von 1060°C auf 1160°C beeinflusst die Transporteigenschaften kaum und auch die mittlere Kristallitgröße unterscheidet sich nur um 5 nm , sodass von einer Sättigung des Versinterungsgrades auszugehen ist. Berechnet man aus den Einzelgrößen die thermoelektrische Güte zT , so stellt man fest, dass sich für Proben ab einer Sintertemperatur von 960°C ein ähnlicher Wert ergibt, der über dem Wert der Probe mit einer Sintertemperatur von 860°C liegt. Eine gewisse Mindesttemperatur und somit ein gewisser Grad der Versinterung des Ausgangspulvers ist also notwendig um einen möglichst guten elektrischen Kontakt zwischen den Partikeln und eine gute thermoelektrische Effizienz zu erreichen.

Desweiteren sind die Proben, die bei einer Sintertemperatur von 960°C und 1060°C gesintert worden sind, mit zwei weiteren Proben, die bei den selben Temperaturen gesintert worden sind, allerdings eine unterschiedliche Ausgangspartikelgröße (15 nm) besessen haben, zusätzlich zu hohen Temperaturen hin charakterisiert worden (Messplatz von „Ulvac Technologies Inc.“, siehe Methodenteil). Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.2 dargestellt und in [3] publiziert worden. Es konnte eine wesentliche Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit und eine leichte Verschlechterung des Seebeck-Koeffizienten mit steigender Sintertemperatur bestätigt werden. Aus der temperaturabhängigen Untersuchung der Transporteigenschaften lassen sich die Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit extrahieren (siehe Kapitel 3.2.5). Hierbei fällt auf, dass sich für alle Proben bei beiden Sintertemperaturen die gleiche Ladungsträgerkonzentration ergibt ($2,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Die unterschiedliche elektrische Leitfähigkeit, die sich für die unterschiedlichen Sintertemperaturen ergeben, ist folglich alleine auf die Unterschiede in der Beweglichkeit der Ladungsträger zurückzuführen. Für die Proben, die bei einer Temperatur von 960°C gesintert worden sind, ergibt sich eine Beweglichkeit von $4\text{-}6 \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$, für eine

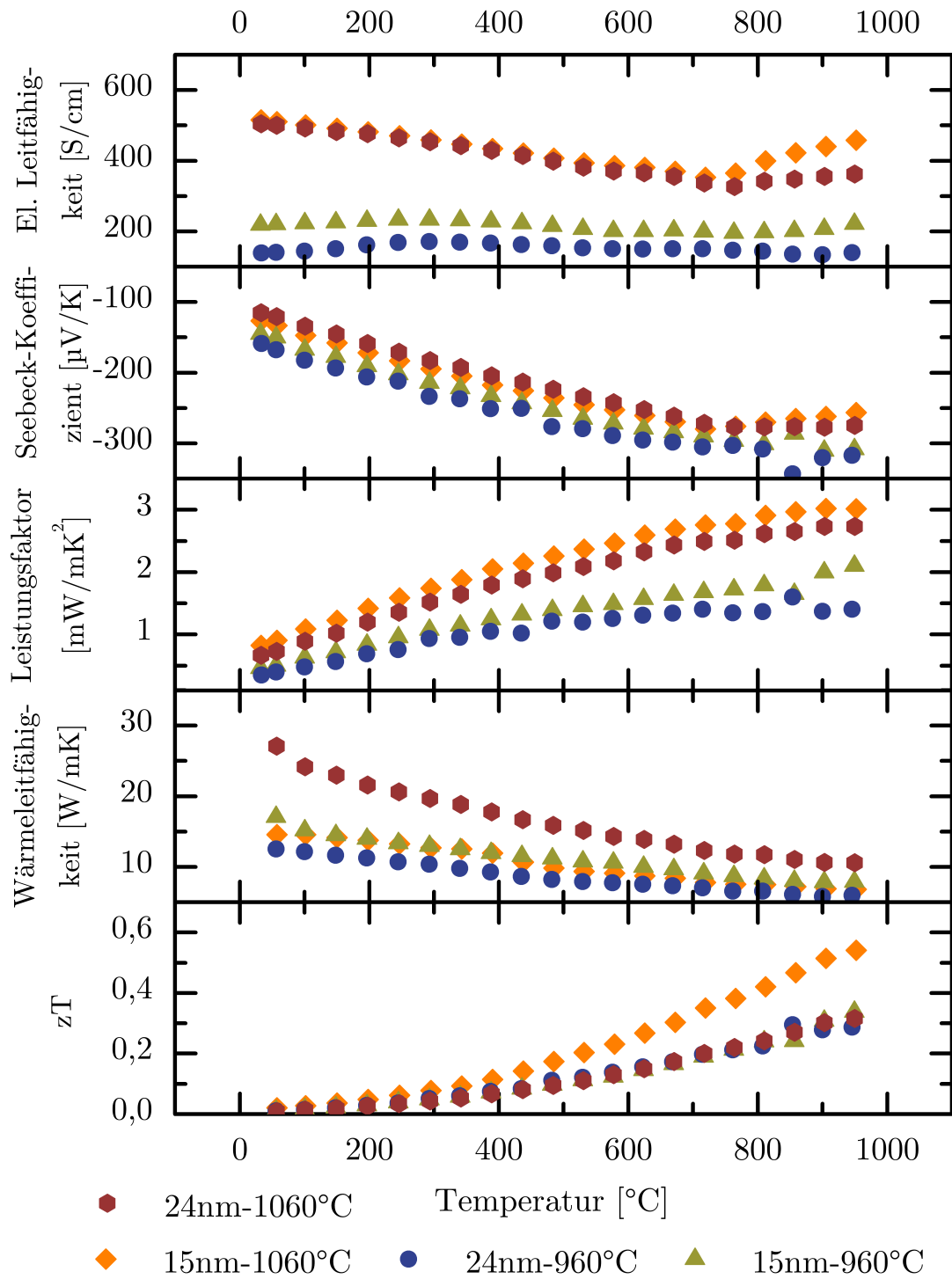


Abb. 4.2 – Temperaturabhängige Darstellung der Transporteigenschaften von nanokristallinem Silizium unter Variation der Primärpartikelgröße bei den Sintertemperaturen 960 °C und 1060 °C. Den kleineren Primärpartikeln wird wegen des gesteigerten „Oberfläche zu Volumen“-Verhältnisses ein größerer Oxidgehalt zugeschrieben.

Sintertemperatur von 1060 °C kommt man auf einen Wert von $15 \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$. Dies geht einher mit der mittleren Kristallitgröße der Proben, die von 25 - 37 nm für eine Sintertemperatur von 960 °C bis zu 44 - 46 nm für eine Sintertemperatur von 1060 °C reichen. Die Tatsache, dass beide Proben, die bei einer Temperatur von 1060 °C gesintert worden sind, ungefähr dieselbe Kristallitgröße aufweisen, obwohl sie unterschiedlichen Primärpartikelgrößen abstammen, spricht für die Sintertemperatur als einflussreiche Größe auf die Endkristallitgröße und deutet darauf hin, dass die Ausgangspartikelgröße keinen maßgeblichen Einfluss auf das Gefüge hat, wenn man die Sintertemperatur hoch genug wählt. Die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit bei höherer Sintertemperatur konnte zumindest für die Probe mit der größeren Primärpartikelgröße für den gesamten Temperaturbereich bis 1000 °C bestätigt werden. Dass die Wärmeleitfähigkeit nicht direkt mit der mittleren Kristallitgröße skaliert, lässt auf eine weitere Variable schließen. Durch Variation der Ausgangspartikelgröße und die damit verbundene Oberfläche konnte indirekt der Sauerstoffgehalt der Proben beeinflusst werden, welches im nächsten Abschnitt (Kap. 4.1.2) ausführlich thematisiert wird.

4.1.2 Variation des Oxidgehalts

Durch den im Methodenteil geschilderten, zweistufigen Herstellungsprozess und die hohe Oxidationsempfindlichkeit von Nanosilizium ist eine Kontamination der Proben mit Sauerstoff unvermeidbar. Die im Gasphasenprozess hergestellten Partikel werden zwar unter Schutzgas abgefüllt, dennoch sind die Partikel beim Befüllen des Sintertiegels dem Luftsauerstoff ausgesetzt. Selbst die Befüllung des Tiegels in Stickstoffatmosphäre („Glovebox“) führt zu einem Sauerstoffgehalt von ca. 5 % in dem versinterten Material. Grund für die Kontamination mit Sauerstoff ist das hohe Oberfläche-Volumen-Verhältnis von Nanopartikeln. Die hohe Oxidationsneigung der Siliziumoberfläche führt zur Ausbildung einer nativen Oxidhülle um die Nanopartikel. Die Oxidhülle kann durch ein energiegefiltertes TEM-Verfahren, welches sich die unterschiedlichen Plasmonenanregungsenergien von Si (24 eV) und SiO_2 (17 eV) zunutze macht, sichtbar gemacht werden (Vgl. Abb. 4.3).

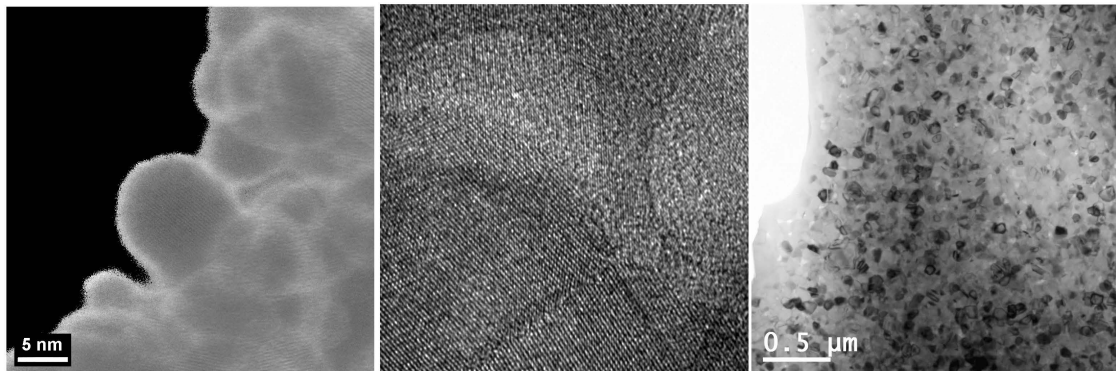


Abb. 4.3 – TEM-Aufnahmen von Siliziumnanopartikeln und dem gesinterten Produkt. Links: Energiegefilterte Aufnahme (EFTEM) zur Hervorhebung des Oxids (hell), Mitte: Hochauflösende Aufnahme zur Verdeutlichung der Kristallebenen, Rechts: Übersichtsaufnahme des Sinterprodukts (Hellfeld).

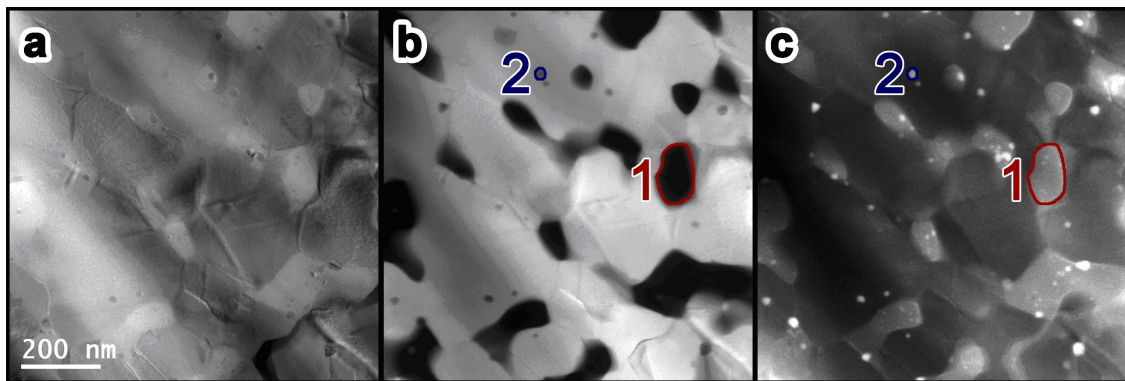


Abb. 4.4 – TEM-Aufnahmen der Oxidpräzipitate im gesinterten Nanosilizium: a) Hellfeldaufnahme, b) Energiegefilterte Aufnahme, gefiltert auf Si-Plasmonenfrequenz, c) Energiegefilterte Aufnahme, abgestimmt auf SiO_2 (hell)

Eine wichtige Fragestellung dieser Arbeit ist es, den Einfluss des Oxids auf den Sinterprozess, die sich einstellende Mikrostruktur und die Transporteigenschaften zu untersuchen. Energiegefilterte TEM-Untersuchungen des Sinterprodukts haben gezeigt, dass sich oxidische Bereiche während des Sinterprozesses zu Präzipitaten zusammenschließen (Abb. 4.4). Hierbei konnten zwei in der Größe verschiedene Präzipitattypen gefunden werden: Kleinere Oxidpräzipitate mit einem Durchmesser im Bereich von einigen Nanometern und Präzipitate mit einigen Hundert nm durchschnittlichen Durchmessers. Die unterschiedlichen Größen lassen auf unterschiedliche Entstehungsprozesse schließen. Die größeren Oxidpräzipitate können durch eine frühe Reduktion der Viskosität der Oxidhülle und ein „Zusammenfließen„ des

Oxidmaterials erklärt werden. Eine Unterstützung dieser These ist der Befund, dass Poren ausschließlich innerhalb dieser Oxidpräzipitate zu finden sind. Hierzu wurde ein nadelförmiges Stückchen einer Nanosiliziumprobe mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls (FIB) entnommen. Das 300 nm dicke Stäbchen wurde mit dem bereits beschriebenen energiegefilterten Verfahren (EFTEM) 3-dimensional vermessen und am Rechner rekonstruiert. Die Bilder sind in Abb. 4.5 zu finden. Die kleineren

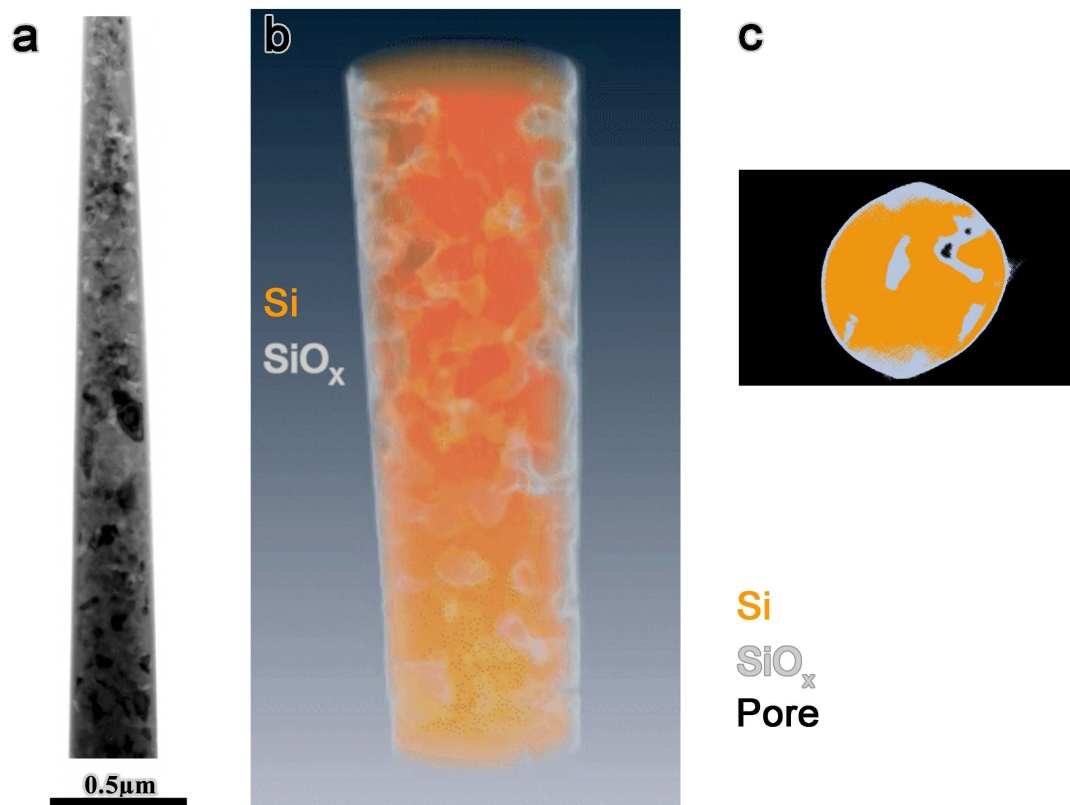


Abb. 4.5 – Ein zylindrischer Ausschnitt einer Nanosiliziumprobe für eine 3D-TEM-Rekonstruktion. Links: Hellfeldaufnahme, Mitte: Mit Falschfarben rekonstruierte Verteilung von Si, SiO_x und Poren, Rechts: Querschnittsbild. Poren im Material sind stets von SiO_x umschlossen.

Oxidpräzipitate sind das Resultat der endlichen, temperaturabhängigen Löslichkeit von Sauerstoff in Silizium. Während des Abkühlprozesses von 100 K/min beim stromaktivierten Sintern verringert sich die Löslichkeit von Sauerstoff in Silizium, so dass der Sauerstoff in Form von gleichmäßig verteilten, kleinen Oxidpräzipitaten erstarrt. Durch das schnelle Abkühlen ist die Diffusion des Oxids kinetisch

gehemmt und das Wachstum der Präzipitate dadurch limitiert. Die Studien zu den Oxidpräzipitaten wurden in [3] publiziert.

Um den Einfluss der Oxidpräzipitate auf die Transporteigenschaften sowie den Verdichtungsprozess zu untersuchen, sind zwei Probenserien untersucht worden, in denen der Oxidgehalt der Proben variiert. In der ersten Serie, die bereits teilweise in Kapitel 4.1.1 diskutiert wurde, ist der Oxidgehalt indirekt durch die unterschiedliche Primärpartikelgröße variiert worden. In einer zweiten Serie sind Proben aus dem selben Ausgangspartikelpulver hergestellt worden, allerdings nach unterschiedlich langer Luftsauerstoffexposition.

Die Messergebnisse der Transporteigenschaften der ersten Serie sind bereits in Abbildung 4.2 gezeigt worden. Vergleicht man für diese Sintertemperaturen die unterschiedlichen Oxidgehalte, stellt man fest, dass sich der Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Proben in Grenzen hält. Ausschlaggebender ist hier die Sintertemperatur, die maßgeblich für das Kornwachstum und die elektrische Beweglichkeit ist (vergleiche Kapitel 4.1.1). Die unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten konnten nicht über die Kristallitgrößen der Proben erklärt werden, da diese beispielsweise für die höhere Sintertemperatur für beide Pulvergrößen nahezu identisch sind, die Wärmeleitfähigkeiten jedoch stark unterschiedlich sind. Maßgeblich für die niedrige Wärmeleitfähigkeit der Probe mit den kleineren Primärpartikeln müssen also die Oxidpräzipitate sein. Diese stellen - ebenso wie Korngrenzen - Streuzentren für Phononen dar und vermindern so die Wärmeleitfähigkeit.

In der zweiten Probenserie sind Proben aus einem Ausgangspartikelpulver hergestellt worden, dessen mittlere Kristallitgröße 15 nm betragen hat. Die Sintertemperatur ist in diesem Experiment auf 1150 °C festgesetzt worden. Die Proben sind vor dem Sinterprozess unterschiedlich lang dem Atmosphärensauerstoff ausgesetzt worden und unterscheiden sich somit nur im Sauerstoffgehalt. Eine Probe wurde in Stickstoffatmosphäre in der Sintertiegel überführt und ist anschließend maximal 5 Minuten beim Überführen in die Sintermaschine dem Luftsauerstoff ausgesetzt gewesen. Für eine weitere Probe fand die Befüllung des Sintertiegels an Luftsauerstoff statt, so dass die Probe insgesamt etwa 10 Minuten mit dem Sauerstoff in Berührung gekommen ist. Das Pulver wurde 20 Tage an Luft gelagert, bevor eine weitere Probe unter den selben Bedingungen hergestellt worden ist. Die Proben wurden auf

ihre Kristallitgröße und ihre thermoelektrischen Eigenschaften hin untersucht. Der Sauerstoffgehalt der versinterten Proben ist über EDX bestimmt worden und ist mitsamt den resultierenden Kristallitgrößen in Tabelle 4.1 gezeigt. Alle Proben sind

Tab. 4.1 – Kristallitgröße, Dichte, Sauerstoffgehalt, Ladungsträgerkonzentration und Ladungsträgerbeweglichkeit in Abhängigkeit von der Luftsauerstoffexposition des Ausgangsmaterials (Zweite Probenserie)

	Nanopartikel	Probe 1	Probe 2	Probe 3
Exposition an Luft	Inert	< 5 min	< 10 min	20 days
Mittlere Kristallitgröße in nm (XRD)	15	103	71	60
Sauerstoffgehalt (EDX)	-	5,3 %	6,4 %	13,6 %
Dichte (% dichtes Si)	-	99	99	99
Ladungsträgerkonzentration in 10^{20} cm^{-3}	-	1,47	1,25	1,11
Elektronenbeweglichkeit in $\frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$	-	26	15	5

während des Sinterprozesses vergrößert - jedoch unterschiedlich stark. Die Kristallitgröße variiert von 103 nm für die Probe mit 5,3 % Sauerstoff bis hin zu 60 nm für die Probe mit 13,6 % Sauerstoff. Es zeigt sich ein eindeutiger Trend, dass mit zunehmendem Sauerstoffgehalt die resultierende Kristallitgröße kleiner ausfällt. Der Sauerstoff stellt eine Diffusionsbarriere dar und behindert dabei das Kornwachstum.

Die Transporteigenschaften der zweiten Probenserie sind in Abbildung 4.6 zusammengefasst. Anders als in der ersten Probenserie kann neben der Verschlechterung der Wärmeleitfähigkeit auch eine Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit mit steigendem Oxidgehalt beobachtet werden. Die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur sinkt hierbei von über $600 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ für 5,3 % Sauerstoffgehalt auf unter $100 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ für einen Sauerstoffanteil von 13,6 %. In der ersten Probenserie war die elektrische Leitfähigkeit insgesamt niedriger und somit der Effekt der relativ niedrigen Sintertemperatur von 960 °C ausschlaggebender als der variierende Oxidgehalt. Bei der höheren Sintertemperatur von 1150 °C ist das Gefüge nun so gut versintert, dass der Sauerstoffgehalt und natürlich auch die daraus resultierende unterschiedliche Kristallitgröße für eine oxidabhängige elektrische Leitfähigkeit sorgen. Der

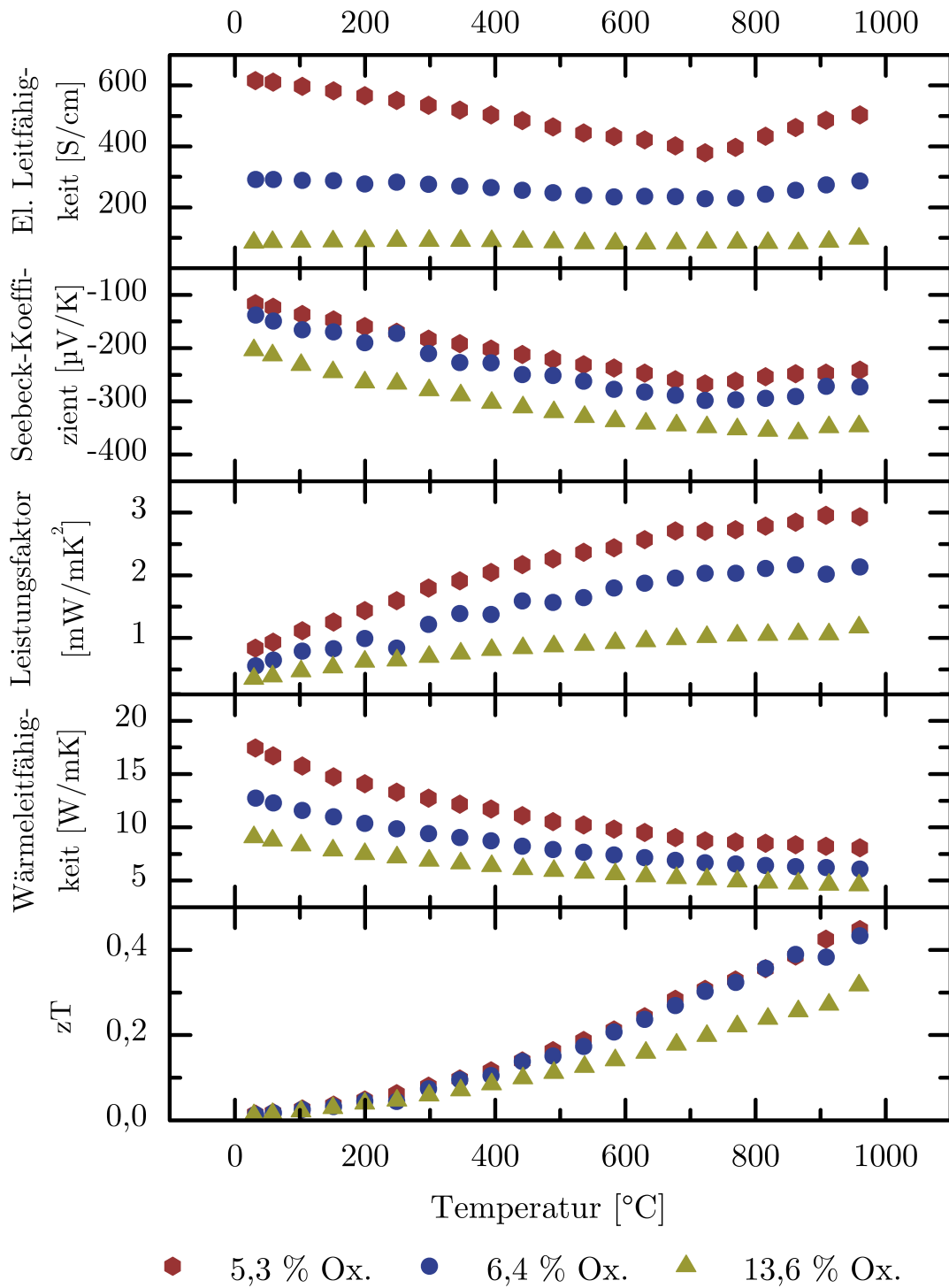


Abb. 4.6 – Temperaturabhängige Darstellung der Transporteigenschaften von nanokristallinem Silizium unter Variation des Oxidgehalts. Die zu versinternen Nanopartikel sind hierzu unterschiedlich lange dem Luftsauerstoff ausgesetzt worden.

Seebeck-Koeffizient bei Raumtemperatur variiert entsprechend von unter $120 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$ für die Probe mit dem niedrigsten Oxidgehalt bis über $200 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$ für die Probe mit dem höchsten Oxidgehalt.

Extrahiert man aus diesen Messungen die Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit, in Tabelle 4.1 gezeigt, so zeigt sich eine marginale Reduktion der Ladungsträgerkonzentration von $1,47 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ auf $1,11 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, aber eine starke Reduktion der Elektronenbeweglichkeit von $26 \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$ auf $5 \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$ mit steigendem Oxidgehalt. Die niedrige Beweglichkeit für die Probe mit höchstem Oxidgehalt kann zum Einen mit der kleineren Kristallitgröße und somit einer erhöhten Anzahl an Streuprozessen an Korngrenzen erklärt werden. Zum Anderen verringert SiO_x als Isolator mit seiner Anwesenheit ebenfalls die Elektronenbeweglichkeit. Dass die Ladungsträgerkonzentration mit steigendem Oxidgehalt leicht abnimmt, lässt sich mit der Tatsache erklären, dass der Elektronendonator Phosphor sich gerne im SiO_x aufhält. Schon im Rohpulver befindet sich der Phosphor bevorzugt in der Oxidhülle [87,88]. Somit ist bei steigendem Oxidgehalt ein geringerer Anteil des Phosphors als Dotierstoff in der Siliziummatrix verfügbar. Die Folge ist eine niedrigere elektrische Leitfähigkeit und ein höherer Seebeck-Koeffizient.

Wie auch in der ersten Probenserie, verringert sich die Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Oxidgehalt. Die Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur reicht von $18 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ für 5,3 % Sauerstoffgehalt bis zu $9 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ für 13,6 % Sauerstoffgehalt. Zum Einen wird der elektrische Anteil der Wärmeleitfähigkeit reduziert, weil die elektrische Leitfähigkeit ebenfalls mit steigendem Oxidgehalt abnimmt. Desweiteren stellt das Oxid selbst und die daraus resultierende kleinere Endkristallitgröße in Form einer erhöhten Anzahl an Korngrenzen auch für den phononischen Wärmetransport ein Hindernis dar. Auch Cook et al. konnten an einem SiGe-System eine Reduktion der Wärmeleitfähigkeit und auch der Ladungsträgerbeweglichkeit durch einen erhöhten Sauerstoffgehalt feststellen [89].

Bei der Frage nach der besseren thermoelektrischen Effizienz stellt sich heraus, dass für den Sauerstoffgehalt von 5,3 % und 6,4 % die positiven Effekte eines höheren Oxidgehalts auf die thermische Leitfähigkeit und den Seebeck-Koeffizienten genau von den negativen Effekten auf die elektrische Leitfähigkeit kompensiert werden. Beide Probe haben eine nennenswerte maximale Gütezahl von ca. 0,44

bei 960 °C. Die Probe mit einem Sauerstoffgehalt von 13,6 % schneidet mit einem maximalen zT von 0,32 bei 960 °C aufgrund der überwiegenden negativen Effekte des hohen Oxidgehalts auf die elektrische Leitfähigkeit am schlechtesten ab.

4.1.3 Variation des Dotierstoffgehalts

Der Dotierstoffgehalt spielt eine Schlüsselrolle in der Festlegung der elektrischen Eigenschaften eines thermoelektrischen Materials. Wählt man die Dotierstoffkonzentration zu niedrig, bekommt man eine zu niedrige elektrische Leitfähigkeit, wählt man sie zu hoch, verringert sich der Seebeck-Koeffizient zunehmends. Für einen optimalen Leistungsfaktor gibt es also eine optimale Dotierstoffkonzentration. Für Silizium wurde dieser Wert theoretisch berechnet und liegt mit ungefähr 10^{21} cm^{-3} (2 %) im Bereich von degenerierten Halbleitern [90]. Stellt man den Zusammenhang zu der maximalen Löslichkeit von Phosphor in Silizium her, stellt man fest, dass es schwer fällt, das Maximum im Leistungsfaktor überhaupt zu erreichen. In der zusammenfassenden Studie von Olesinski et al. [91] wird eine maximale Löslichkeit von 1,7 % Phosphor in Silizium bei 1000 °C beschrieben (bei niedrigeren Temperaturen weniger). Ein möglichst hoher Dotierstoffgehalt wird daher angestrebt.

Da der Phosphor in Form des Nervengifts Phosphin in die Proben integriert wird, wurde für die meisten Proben aus Sicherheitsgründen der Wert von 1 % bewusst nicht überschritten. Um den Einfluss des Dotierstoffgehalts zu untersuchen, konnte jedoch mit besonderer Vorsicht eine Probe mit 2,5 % Dotierstoff hergestellt werden. Die Probe wurde möglichst sauerstoffarm (Abfüllen des Sintertiegels in der Glovebox) bei 1150 °C gesintert und ist somit zu der sauerstoffarmen mit 1 % Phosphor dotierten Probe aus der der Oxidgehaltserie (Kap. 4.1.2) vergleichbar.

Die Ergebnisse der Transporteigenschaften in Abhängigkeit vom Dotierstoffgehalt sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Die elektrische Leitfähigkeit von $1800 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ bei Raumtemperatur für die Probe mit 2,5 % Phosphoranteil ist um das 3-fache höher als der Wert für die 1 %-ige Probe und stellt den höchsten gemessenen Wert dieser Arbeit für nanokristallines, n-dotiertes Silizium dar. Auch bei höheren Temperatu-

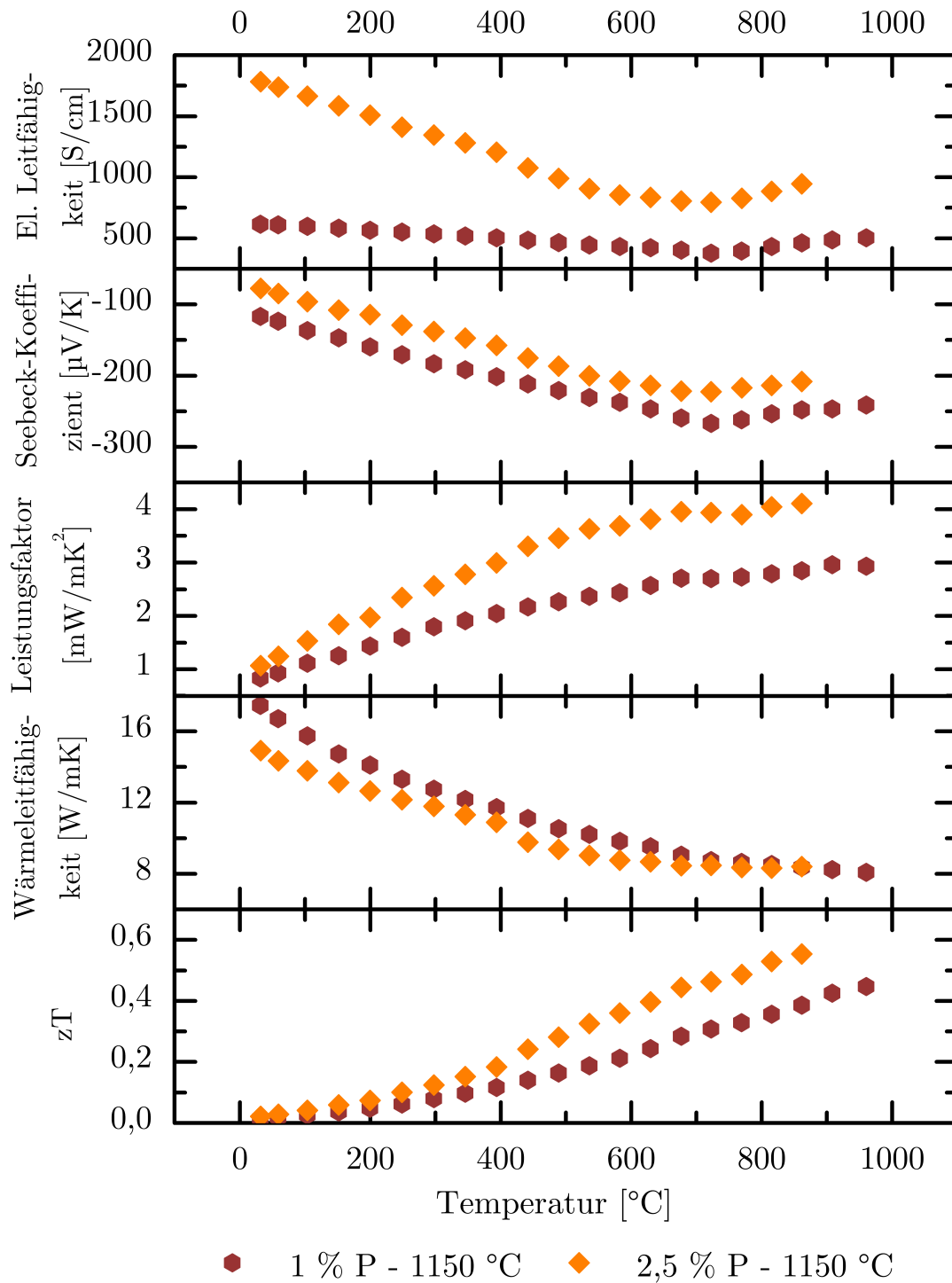


Abb. 4.7 – Temperaturabhängige Darstellung der Transporteigenschaften von nanokristallinem Silizium unter Variation des Dotierstoffgehalts. Die zu versinternden Nanopartikel sind hierzu einmal mit 1 % Phosphor und einmal mit 2,5 % Phosphor dotiert und bei 1150 °C gesintert worden.

ren besitzt die Probe noch eine Leitfähigkeit von rund $1000 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ und liegt damit noch doppelt so hoch wie die 1 %-ige Probe. Der Seebeck-Koeffizient liegt, wie erwartet, etwas unter der 1 %-igen Probe, ist aber mit $-220 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$ bei 720°C immernoch recht ansehnlich. Daraus ergibt sich ein Leistungsfaktor von insgesamt $4 \frac{\text{mW}}{\text{m}\cdot\text{K}^2}$ bei 900°C , der damit 30 % über den $3 \frac{\text{mW}}{\text{m}\cdot\text{K}^2}$ der 1 %-igen Probe liegt. Die Wärmeleitfähigkeit der 2,5 % phosphorhaltigen Probe reicht von $15 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ bei Raumtemperatur bis $9 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ bei 900°C , was etwas niedriger ausfällt als bei der 1 % phosphordotierten Probe. Der Oxidgehalt beider Proben unterscheidet sich nur unwesentlich: Die 2,5 % phosphorhaltige Probe liegt bei 4 % Sauerstoff und die 1 % phosphorhaltige Probe hat 5,3 % Sauerstoff. Mit einer thermoelektrischen Güte von 0,55 bei 900°C erreicht die 2,5 % dotierte Probe den Rekordwert dieser Arbeit für reines, nanokristallines Silizium und bestätigt somit das Bestreben nach einem Dotierstoffgehalt jenseits von 1 %.

4.1.4 Optimale Performance und Vergleich mit der Literatur

Mit 0,55 bei 900°C konnte die beste Gütezahl für einen Dotierstoffgehalt von 2,5 % Phosphor und einem möglichst geringen Oxidgehalt (4 %) gefunden werden. Ein Vergleich des Temperaturprofils der Gütezahl mit dem von Bux et al. [33] (Abbildung 4.8) zeigt, dass der in dieser Arbeit verwendete Syntheseprozess für nanokristallines Silizium durchaus kompetitiv und vielversprechend ist. Bux et al. haben einen „topdown“-Ansatz gewählt, um nanokristallines Silizium herzustellen. Zunächst ist mit einem Kugelmühlverfahren („ball milling“) aus ausgedehntem, kristallinen Silizium ein nanokristallines Pulver hergestellt worden. Anschließend ist das Pulver in einem Sinterprozess wiederum zu einem ausgedehnten, nanokristallinen Festkörper verdichtet worden. Es ist davon auszugehen, dass auch diese Proben mit Sauerstoff kontaminiert sind, allerdings wurde der Sauerstoffgehalt in den bisherigen Veröffentlichungen bisher nicht thematisiert. Beide Verfahren konnten dem Silizium eine ähnliche Gütezahl entlocken.

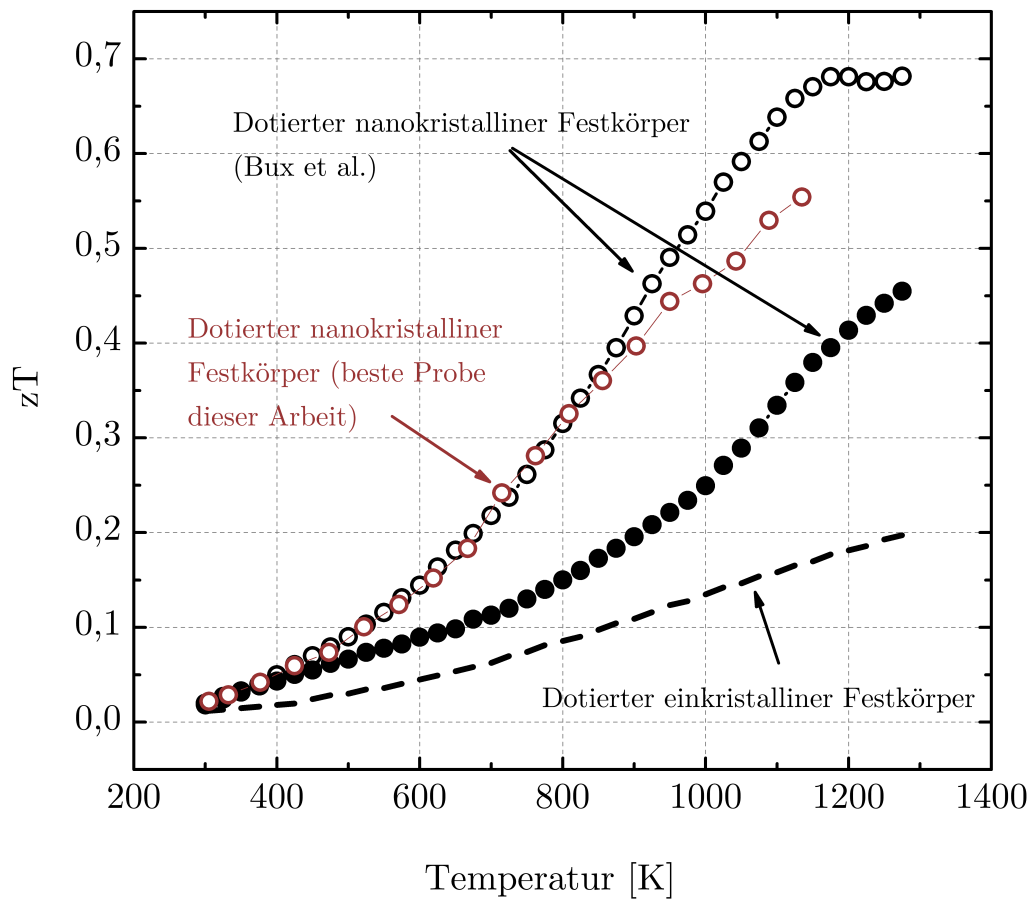


Abb. 4.8 – Vergleich der temperaturabhängigen Gütezahl der besten Probe aus reinem Silizium (ohne Germaniumzusatz) dieser Arbeit mit einkristallinem Silizium und anderen nanokristallinen Proben aus der Arbeit von Bux et al. [33].

4.2 Thermoelektrische Eigenschaften von nanokristallinem SiGe

Im folgenden werden die Studien zu den SiGe-Legierungen und Kompositen vorgestellt. Der Germaniumanteil der Proben bewegt sich hierbei zwischen 5 % und 40 %. Die Proben sind entweder mit 1 % oder 2 % Phosphor dotiert. Weiterhin sind auch hier wieder der Oxidgehalt der Proben und die Sintertemperatur bei der Kompaktierung der Nanopartikel variiert worden.

4.2.1 Variation von Oxidgehalt, Sintertemperatur, Dotierstoffgehalt und Stöchiometrie

Eine Übersicht über alle Proben aus Legierungspartikeln, das heißt jene, die in einem Reaktorstrang unter Mischung von Silan- und Germangas als Präkursoren hergestellt wurden, mit einem Prozentsatz von 20 % Germanium inklusive einigen ausgewählten Eigenschaften findet sich in Abbildung 4.9. Die Nomenklatur der Proben umfasst drei wichtige Probenparameter und wurde in folgendem Format gestaltet: xP-yC-zS. Die Beispielprobe xP-yC-zS hat x % Dotierstoff, wurde bei y °C gesintert und hat einen Sauerstoffanteil von z (Atom-%). Im Folgenden werden einzelne Trends wie etwa die Variation der Sintertemperatur, des Dotierstoffs und des Oxidgehalts detaillierter analysiert. Aufgrund der begrenzten Anzahl an Proben, die aus Kostengründen im Laufe der Arbeit hergestellt werden konnten, müssen bei der Trendanalyse teilweise Kompromisse eingegangen werden. Teilweise müssen zwei Proben ausreichen um einen Trend zu beschreiben oder es konnte nicht immer nur exakt ein Parameter variiert werden. Entsprechende Hinweise finden sich im jeweiligen Abschnitt.

Einfluss des Oxidgehalts

Wie schon im Fall des reinen Siliziums, konnte indirekt über die Exposition des SiGe-Partikelpulvers an Luft und die Ausgangspartikelgröße die Sauerstoffkonzen-

4.2 Thermoelektrische Eigenschaften von nanokristallinem SiGe

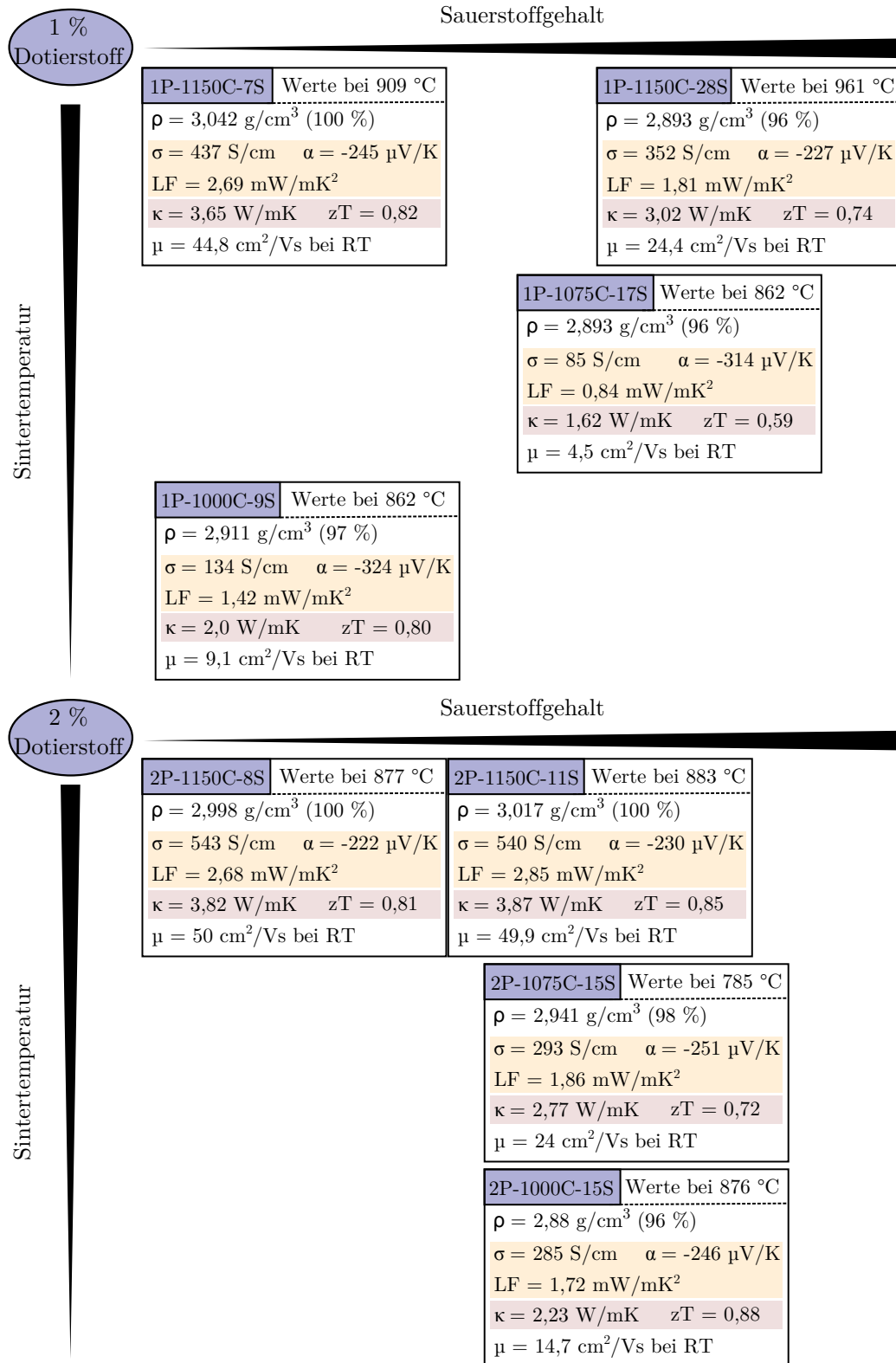


Abb. 4.9 – Ausgewählte Eigenschaften der gesinterten Proben aus Si₈₀Ge₂₀-Legierungspartikeln bei der Temperatur der maximalen Gütezahl. Der Nomenklaturschlüssel xP-yC-zS steht für x% Dotierstoff, y °C Sintertemperatur und z % Sauerstoffgehalt.

tration des Endprodukts variiert werden. Bestimmt wurde der Sauerstoffgehalt der gesinterten Proben über EDX-Messungen im Rasterelektronenmikroskop. Es sind zwei mal zwei Proben hergestellt worden, die sich nur in ihrem Sauerstoffgehalt unterscheiden. Dabei handelt es sich um 1 % bzw. 2 % phosphordotiertes $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$, das bei einer Sintertemperatur von 1150 °C hergestellt worden ist. Die Proben mit 1 % Phosphor unterscheiden sich deutlich in ihrem Sauerstoffgehalt. Probe 1P-1150C-7S hat einen atomaren Sauerstoffanteil von 7,4 %, während Probe 1P-1150C-28S einen Anteil von 27,6 % aufweisen kann.

Die thermoelektrischen Eigenschaften der beiden Proben sind in Abbildung 4.10 gezeigt. Der unterschiedliche Sauerstoffgehalt bewirkt sowohl eine Reduktion der elektrischen als auch der Wärmeleitfähigkeit. Am Punkt des maximalen Wirkungsgrades bei 909 °C sinkt die elektrische Leitfähigkeit von $437 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ (wenig Sauerstoff) auf $324 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ (viel Sauerstoff). Die Wärmeleitfähigkeit sinkt von $3,65 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ auf $2,89 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$. Der Seebeck-Koeffizient bleibt nahezu unverändert ($- 245 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$ und $- 233 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$). Der Leistungsfaktor sinkt somit von $2,63 \frac{\text{mW}}{\text{m}\cdot\text{K}^2}$ auf $1,76 \frac{\text{mW}}{\text{m}\cdot\text{K}^2}$ wie auch zT selbst von 0,82 für 7 % Sauerstoff auf 0,72 für 27 % Sauerstoff bei 909 °C. Die transporthemmende Wirkung des Sauerstoffs konnte hiermit ebenso wie für das reine Silizium (vgl. Kapitel 4.1.2) bestätigt werden. Unterschiedliches Verhalten im Vergleich zum Silizium findet sich allerdings beim Seebeck-Koeffizienten, der im Fall des reinen Siliziums mit steigendem Sauerstoffgehalt ebenfalls gestiegen ist, welches mit dem Entzug von Ladungsträgern aus dem System erklärt werden konnte. Im Fall von Probe 1P-1150C-28S ist der Sauerstoffgehalt allerdings beträchtlich hoch (27,6 %), sodass sich die Frage stellt, ob das gesamte System noch als SiGe mit Oxidverunreinigung zu betrachten ist, oder ob die Beschreibung eines Mischsystems unter Ausbildung eines Misch-Seebeck-Koeffizienten, der durchaus kleiner sein kann als der von reinem SiGe, zutreffender ist.

Der geringere Leistungsfaktor und die geringere Gütezahl machen schnell deutlich, dass ein derartig hoher Sauerstoffanteil einen negativen Effekt auf die thermoelektrischen Eigenschaften der Proben hat. Zwei 2-%-ig phosphordotierte Proben sind ebenfalls bei 1150 °C gesintert worden, unterscheiden sich allerdings nur leicht in ihrem Sauerstoffanteil. Die Proben variieren von 7,6 % Sauerstoff zu 11,1 % und unterscheiden sich innerhalb der Fehlergrenzen nicht in ihren thermoelektrischen Ei-

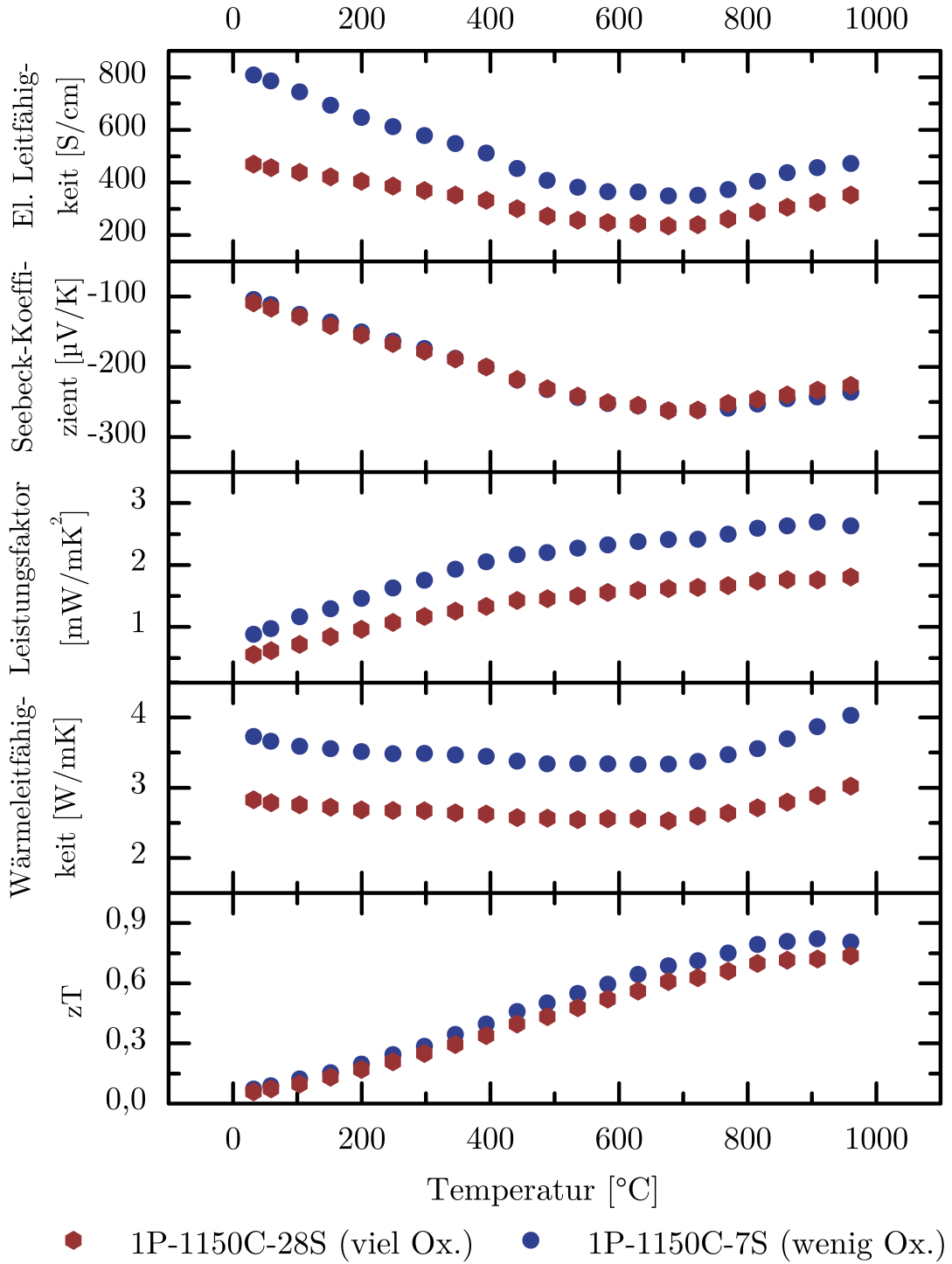


Abb. 4.10 – Thermoelektrische Eigenschaften zweier gesinterter Proben aus Si₈₀Ge₂₀-Legierungspartikeln, die sich deutlich in ihrem Sauerstoffgehalt unterscheiden. Der Nomenklaturschlüssel xP-yC-zS steht für x % Dotierstoff, y °C Sinter-temperatur und z % Sauerstoffgehalt.

enschaften. In diesem moderaten Sauerstoffmilieu scheinen 4 % mehr oder weniger demnach keinen großen Einfluss auf das Gefüge zu haben. Dieser Befund spricht für hohe Herstellungstoleranzen des Materials bei der Einstellung des Sauerstoffanteils und kann durchaus als positiv gewertet werden.

Einfluss der Sintertemperatur

Die Sintertemperatur hat schon bei reinem Silizium einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der Proben ausgeübt (Vgl. Kapitel 4.1.1). Im Fall der SiGe Legierungen sind zwei Probenreihen hergestellt worden, die sich im Wesentlichen nur in der Sintertemperatur unterscheiden. Der Sauerstoffgehalt variiert nur wenig in dem Bereich, der im vorherigen Kapitel als „nicht beeinflussend“ eingestuft werden konnte und wird somit zwar noch genauer beschrieben aber zur Interpretation des Einflusses der Sintertemperatur vernachlässigt. Es handelt sich bei der ersten Reihe um 2 % phosphordotierte $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ -Proben, die bei Temperaturen von 1000 °C, 1075 °C und 1150 °C gesintert worden sind. Die über EDX ermittelten Sauerstoffanteile der Proben 2P-1000C-16S und 2P-1075C-15S belaufen sich auf 15,8 % und 15,2 %. Der Wert für die Probe 2P-1150C-11S ist mit 11,1 % etwas niedriger.

Die Transporteigenschaften der Proben werden in Abbildung 4.11 verglichen. Die elektrische Leitfähigkeit steigt im Punkt des maximalen zT s zunächst leicht von $285 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ für Probe 2P-1000C-16S auf $293 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ für Probe 2P-1075C-15S und anschließend deutlich auf $540 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ für Probe 2P-1150C-11S. Der Seebeck-Koeffizient bleibt insgesamt wenig beeinflusst. Zunächst stagniert er bei ca. $250 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$ für die Proben 2P-1000C-16S und 2P-1075C-15S, anschließend fällt er leicht auf $230 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$ für die höchste Sintertemperatur ab. Der Leistungsfaktor steigt somit insgesamt von $1,72 \frac{\text{mW}}{\text{m}\cdot\text{K}^2}$ für Probe 2P-1000C-16S über $1,86 \frac{\text{mW}}{\text{m}\cdot\text{K}^2}$ für Probe 2P-1075C-15S bis zu $2,85 \frac{\text{mW}}{\text{m}\cdot\text{K}^2}$ für Probe 2P-1150C-11S. Weiterhin steigt auch die Wärmeleitfähigkeit mit steigender Sintertemperatur. In Zahlen bedeutet das eine Veränderung von $2,23 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ für Probe 2P-1000C-16S über $2,77 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ für Probe 2P-1075C-15S bis zu $3,87 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ für Probe 2P-1150C-11S. Errechnet man zT , erreichen die beiden „äußeren“ Sintertemperaturen 1000 °C und 1150 °C die Gütezahlen von 0,88 und 0,85, während die mittlere Sin-

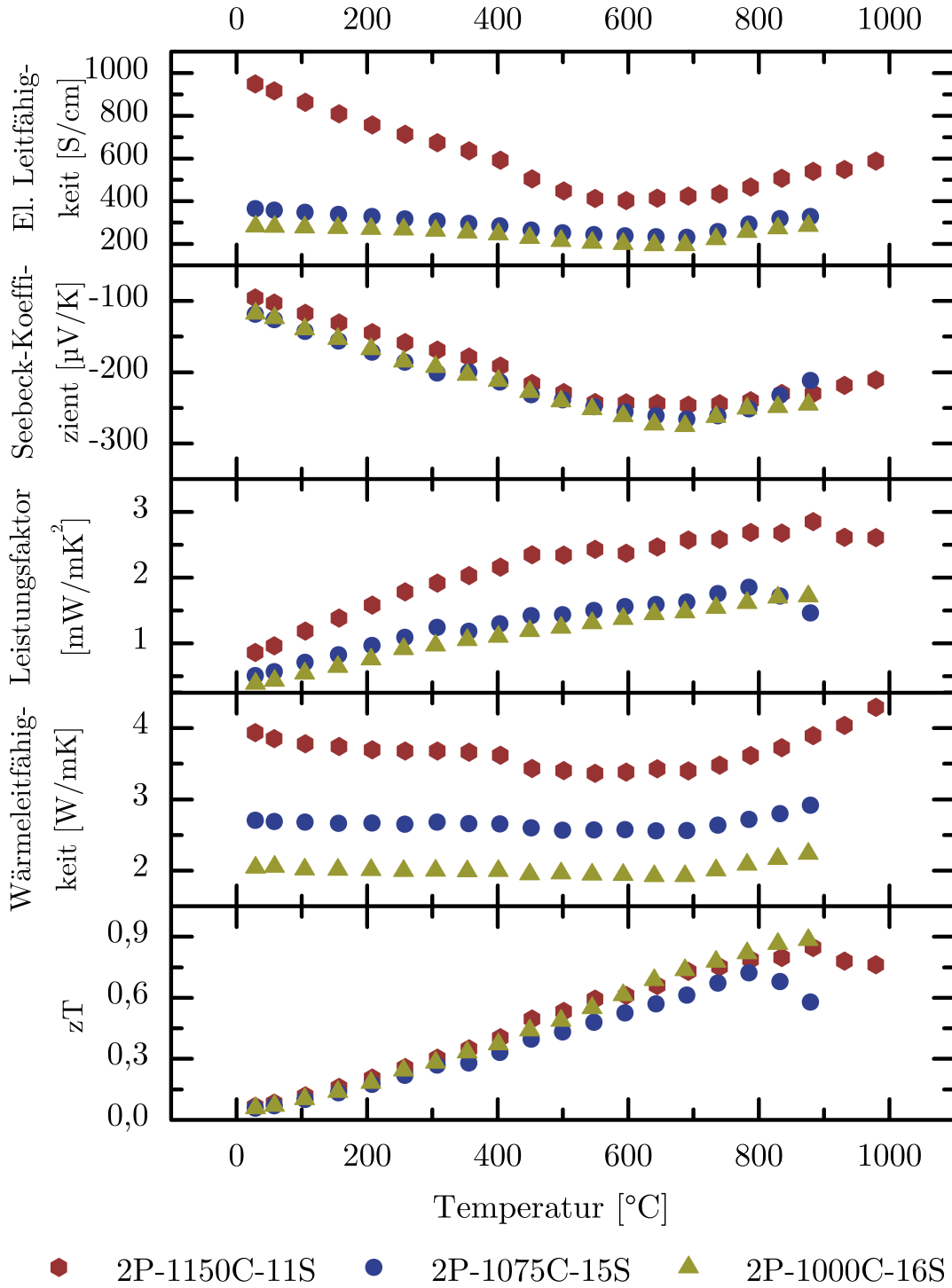


Abb. 4.11 – Thermoelektrische Eigenschaften dreier gesinterter Proben aus $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ -Legierungspartikeln, die sich hauptsächlich in ihrer Sintertemperatur unterscheiden. Der Nomenklatorschlüssel xP-yC-zS steht für x% Dotierstoff, y °C Sintertemperatur und z % Sauerstoffgehalt.

tertemperatur einen maximalen Wert von 0,7 erreicht.

Es zeichnet sich also ein Trend ab, der innerhalb des untersuchten Temperaturfensters ein Minimum vermuten lassen könnte. Wie schon beim reinen Silizium sind auch hier die steigende Fähigkeit der Phononen- und Elektronenleitung mit steigender Sintertemperatur der wachsenden mittleren Korngröße und gesteigerter Defektheilung zu verdanken. Berechnet man die Elektronenbeweglichkeiten in den drei Proben, zeichnet sich ein deutlicher Trend ab. Probe 2P-1000C-16S hat eine Elektronenbeweglichkeit von $15 \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$, Probe 2P-1075C-15S hat $24 \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$ und Probe 2P-1150C-11S erreicht $50 \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$ (Alle Werte für Raumtemperatur). Die Elektronenbeweglichkeit verdreifacht sich also von 1000 °C auf 1150 °C Sintertemperatur. Dass aber gleichzeitig die Wärmeleitfähigkeit steigt, erklärt das Ausbleiben der Gütezahl-erhöhung mit steigender Sintertemperatur. Bestätigt werden die gefundenen Trends durch eine ähnliche Reihe von 1 % phosphordotierten $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ Proben. Da es sich mit Probe 1P-1000-9S und 1P-1150-7S nur um zwei Proben handelt, die bei 1000 °C und 1150 °C gesintert worden sind, und die gefundenen Trends bestätigt werden, wird in diesem Abschnitt auf eine redundante Analyse verzichtet und die zwei Proben werden im nächsten Abschnitt hinsichtlich ihres zu den gezeigten Proben unterschiedlichen Dotierstoffgehalts noch näher untersucht.

Einfluss des Dotierstoffgehalts

Bei den Sintertemperaturen 1000 °C und 1150 °C sind je eine 1 % und eine 2 % phosphordotierte Probe hergestellt worden, die sich nur geringfügig in ihrem Sauerstoffgehalt unterscheiden, sodass sie zur Untersuchung des Einflusses des Dotierstoffgehalts in diesem Abschnitt geeignet sind.

Die Transporteigenschaften der Proben 1P-1000C-9S, 2P-1000-16S, 1P-1150C-7S und 2P-1150C-8S sind in Abbildung 4.12 gegenüber gestellt. Für die Proben, die bei einer Sintertemperatur von 1150 °C gesintert worden sind, erhöht sich die elektrische Leitfähigkeit im Punkt der maximalen Gütezahl von $437 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ für 1 % Dotierstoff auf $543 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ für 2 % Dotierstoff, im Fall der Sintertemperatur von 1000 °C verdoppelt sich die Leitfähigkeit sogar von $134 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ für 1 % Dotierstoff auf $285 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ für 2 % Dotierstoff. In beiden Fällen sinkt gleichzeitig der Seebeck-Koeffizient im Punkt

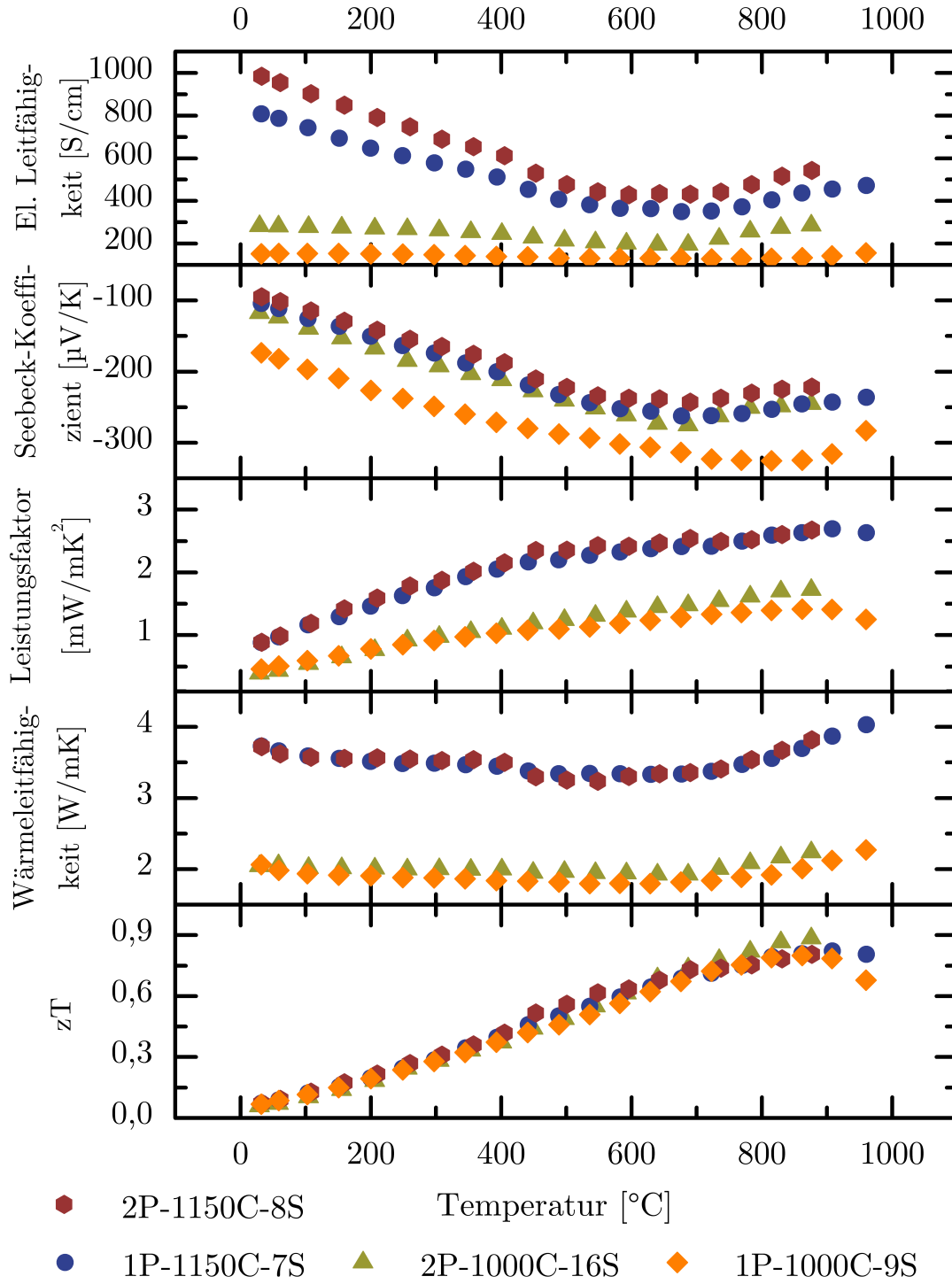


Abb. 4.12 – Thermoelektrische Eigenschaften zweier bei 1150 °C und zweier bei 1000 °C gesinterter Proben aus $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ -Legierungspartikeln, die sich in ihrem Dotierstoffgehalt unterscheiden. Der Nomenklaturschlüssel xP-yC-zS steht für x % Dotierstoff, y °C Sintertemperatur und z % Sauerstoffgehalt.

der maximalen Gütezahl gemäß der Theorie der Ladungsträgerkonzentrationserhöhung. Für die Sintertemperatur von 1150 °C von $245 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$ (Probe 1P-1150C-7S) auf $222 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$ (Probe 2P-1150C-8S), für die Sintertemperatur von 1000 °C von $324 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$ (Probe 1P-1000C-9S) auf $246 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$ (Probe 2P-1000C-16S). Entsprechend verändert sich der Leistungsfaktor im Fall der hohen Sintertemperatur sehr wenig (von $2,63 \frac{\text{mW}}{\text{m}\cdot\text{K}^2}$ für 1 % Dotierstoff auf $2,68 \frac{\text{mW}}{\text{m}\cdot\text{K}^2}$ bei 2 % Dotierstoff), bei der Sintertemperatur von 1000 °C wächst der Leistungsfaktor signifikanterweise von $1,42 \frac{\text{mW}}{\text{m}\cdot\text{K}^2}$ für 1 % Dotierstoff auf $1,72 \frac{\text{mW}}{\text{m}\cdot\text{K}^2}$ für 2 % Dotierstoff. Die erhöhte Ladungsträgerdichte wirkt sich auch auf den elektronischen Anteil der Wärmeleitfähigkeit aus. So erhöht sich die Wärmeleitfähigkeit im Punkt des höchsten zT im Fall der Sintertemperatur von 1150 °C von $3,65 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ (Probe 1P-1150C-7S) auf $3,82 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ (Probe 2P-1150C-8S) und für die Sintertemperatur von 1000 °C von $2,0 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ (Probe 1P-1000C-9S) auf $2,23 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ (Probe 2P-1000C-16S). Die Gütezahlen der Proben bewegen sich dank der konkurrierenden Prozesse (Erhöhung von elektrischer Leitfähigkeit steht der Verringerung des Seebeck-Koeffizienten und der Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit gegenüber) in der selben Größenordnung. Die maximal erreichten Werte für zT sind 0,82 (Probe 1P-1150C-7S), 0,81 (Probe 2P-1150C-8S), 0,8 (Probe 1P-1000C-9S) und 0,88 (Probe 2P-1000C-16S).

Variation der Stöchiometrie

Mit Ausnahme der Kompositproben (Abschnitt 4.2.3) weisen fast alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten SiGe-Proben eine Zusammensetzung von 80 % Silizium und 20 % Germanium auf. Eine Probe ist jedoch mit einem geringeren Germaniumanteil von 5 % hergestellt worden. Als Ausgangsmaterial sind dafür ca. 1 % phosphordotierte $\text{Si}_{95}\text{Ge}_5$ -Legierungspartikel verwendet worden, die bei einer Temperatur von 1050 °C versintert worden sind. Die temperaturabhängigen Transporteigenschaften sind in Abbildung 4.13 gezeigt. Mit einer elektrischen Leitfähigkeit von $236 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ im Punkt der maximalen Gütezahl kann die Probe zwar aufgrund der relativ niedrigen Sintertemperatur keinen Rekordwert aufstellen, der Wert ist allerdings besser als der einer bei 1000 °C gesinterten $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ Probe. Der Seebeckkoeffizient von $273 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$ ist ordentlich und führt zu einem moderaten Leistungsfaktor von $1,76 \frac{\text{mW}}{\text{m}\cdot\text{K}^2}$. Die spezifische Wärmekapazität für diese Probe wurde in einer linearen

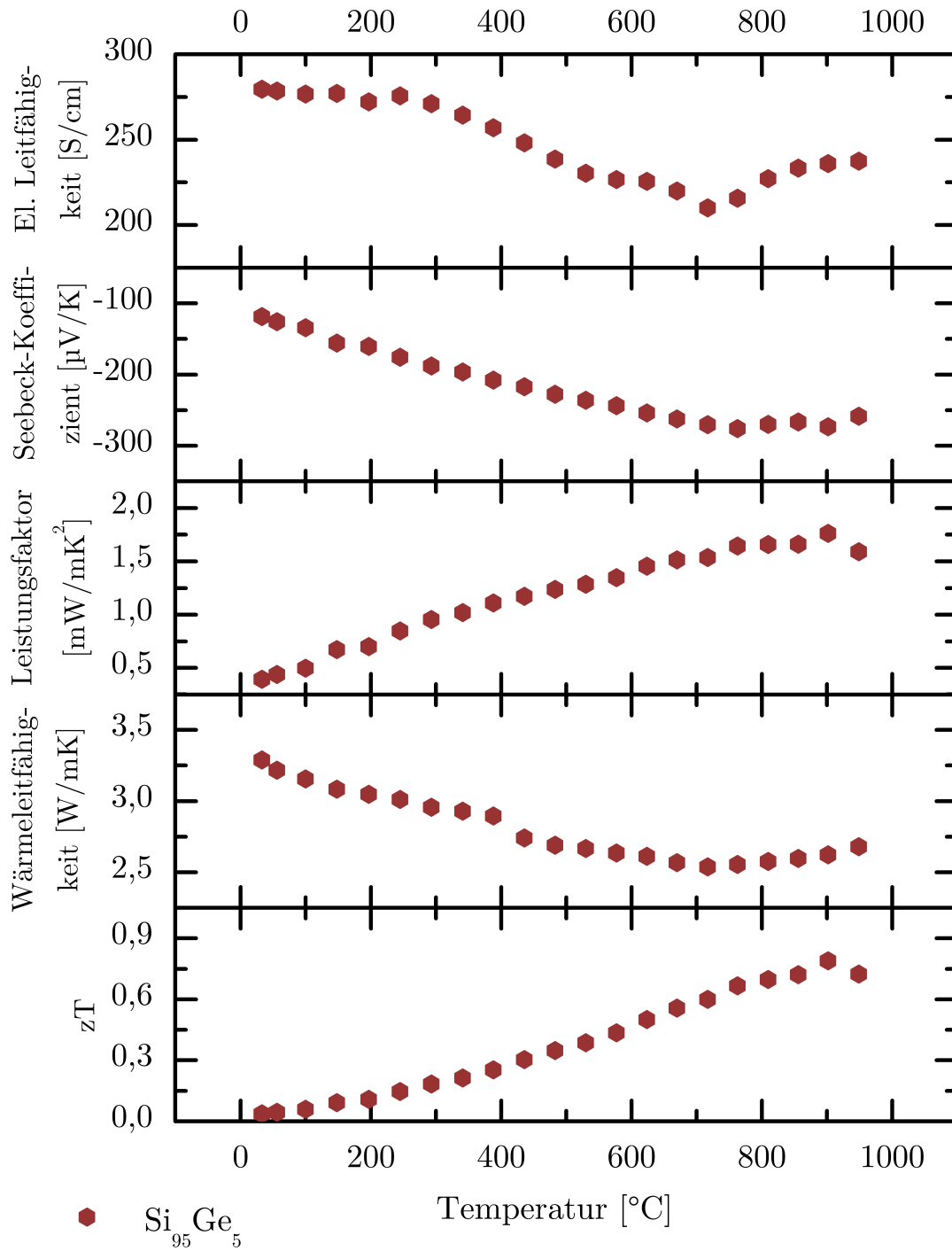


Abb. 4.13 – Thermoelektrische Eigenschaften einer bei 1050 °C aus $\text{Si}_{95}\text{Ge}_5$ -Legierungspartikeln gesinterten Probe. Mit einem maximalen zT von 0,78 liegt die Probe zwischen einer durchschnittlichen $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ -Legierungsprobe und der besten Probe aus reinem Silizium.

Regression abgeschätzt (Glg 4.1).

$$c_p(\text{Si}_{95}\text{Ge}_5) = \frac{1}{4} \cdot c_p(\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}) + \frac{3}{4} \cdot c_p(\text{Si}) \quad (4.1)$$

Für die Wärmekapazität von $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ wurden hierbei Literaturwerte aus [76] und für reines Silizium konstante $0,7 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$ verwendet. Die Wärmeleitfähigkeit im Punkt der maximalen Gütezahl ist mit $2,62 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ dank der niedrigen Sintertemperatur vergleichsweise niedrig und führt zu einer maximalen Gütezahl von 0,78. Die Probe mit dem reduzierten Germaniumanteil schneidet also wie erwartet besser ab als reines Silizium, aber liegt leicht unterhalb der durchschnittlichen $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ Probe.

4.2.2 Bestimmung des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit

Das im Theoriekapitel 2.40 eingeführte Wiedemann-Franz-Gesetz beschreibt einen linearen Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und elektronischem Anteil der Wärmeleitfähigkeit. Trägt man die Wärmeleitfähigkeit einiger SiGe-Proben gegen die elektrische Leitfähigkeit auf, so ist die Steigung mit der Lorenzzahl L verknüpft und der Achsenabschnitt stellt den Gitteranteil κ_{ph} der Wärmeleitfähigkeit dar, da bei einer elektrischen Leitfähigkeit von „null“ kein elektronischer Wärmetransport mehr stattfindet. Abbildung 4.14 zeigt die Auftragung für alle $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ Proben bei 870°C (Bereich von hohem zT). Die linearen Regressionen sind mit festgehaltener Steigung durchgeführt worden, da davon ausgegangen wird, dass die Lorenzzahl nicht besonders stark von Probe zu Probe variiert. Immerhin besitzen alle gezeigten Proben den gleichen Germaniumanteil (20 %), sind n-dotiert und haben Kristallitgrößen im Bereich von einigen hundert Nanometern bis hin zu mikrometergroßen Kristalliten. In der Literatur findet man für n-dotiertes $\text{Si}_{78}\text{Ge}_{22}$ mit einer Kristallitgröße von $1,5 \mu\text{m}$ einen Wert von $L = 2,74 \cdot 10^{-8} \frac{\text{V}^2}{\text{K}^2}$ [92]. Über die drei Regressionsgeraden in Abbildung 4.14 lassen sich die Gitteranteile der Wärmeleitfähigkeiten der Proben abschätzen. Auffällig ist der Zusammenhang zur Sintertemperatur. Mit $\kappa_{ph} \approx 2,22 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ besitzen die Proben, die bei 1150°C gesintert worden sind, den höchsten phononischen Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit. Mit Ausnahme

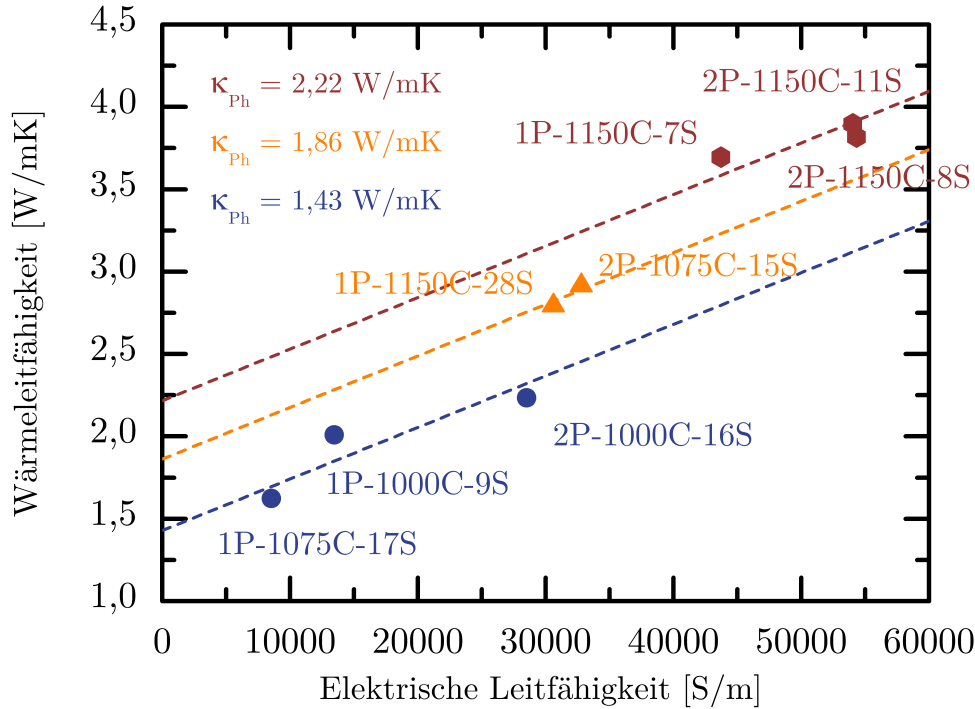


Abb. 4.14 – Lorenzauftragung diverser $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ -Legierungsproben bei 870 °C. Die Steigung der Regressionsgeraden wurde mit Hilfe des Literaturwerts der Lorenzzahl $L = 2,74 \cdot 10^{-8} \frac{\text{V}^2}{\text{K}^2}$ [92] für ein sehr ähnliches System fest vorgegeben. Dadurch lassen sich Abschätzungen über den phononischen Anteil der Wärmeleitfähigkeit machen. Weitere Einzelheiten finden sich im Text.

von Probe 1P-1150C-28S, die eine ebenso niedrige phononische Wärmeleitfähigkeit besitzt wie eine Probe, die bei 1075 °C gesintert worden ist. Dies lässt sich auf den sehr hohen Sauerstoffanteil (28 % im Vergleich zu 7, 8 und 11 %) zurückführen. κ_{ph} dieser beiden Proben beläuft sich auf ungefähr $1,86 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$. Die dritte Regressionsgerade fasst jene Proben zusammen, die bei 1000 °C gesintert worden sind und zusätzlich wieder eine Probe der nächsthöheren Sinterstufe (1075 °C), die einen hohen Sauerstoffanteil vorweisen kann (17 %). Der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit dieser Proben beläuft sich auf etwa $1,43 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$.

Prinzipiell lässt sich feststellen, dass der phononische Anteil der Wärmeleitfähigkeit bei SiGe-Legierungen nicht so stark variiert wie beispielsweise bei reinem Silizium. Die Auftragung macht deutlich, dass der niedrige Gitteranteil der Wär-

meleitfähigkeit hauptsächlich durch die Legierung von Silizium und Germanium eingestellt wird. Sintertemperatur und damit Kristallitgröße sowie der Oxidgehalt der Proben haben einen geringen Einfluss auf die schon sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit der SiGe-Legierungen. Im Vergleich dazu macht diese Art der Auftragung bei reinen Siliziumproben wenig Sinn. Die Auftragung funktioniert für reines Silizium deshalb nicht so gut, weil sich das Siliziumsystem sehr stark durch oben genannte Parameter wie Sintertemperatur und Oxidgehalt im intrinsisch hohen Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit beeinflussen lässt und somit jede Probe einen anderen Achsenabschnitt aufweisen würde.

4.2.3 SiGe-Komposite

Bisher wurden die Studien zu legiertem SiGe vorgestellt, das durch direktes Erzeugen von SiGe-Legierungsnanopartikeln in einem Reaktorstrang unter gleichzeitiger Verwendung von Silan- und Germangas als Präkursoren, hergestellt werden konnte. Nun soll noch ein weiteres Konzept zur Herstellung von nanokristallinem SiGe vorgestellt werden: SiGe-Komposite. Von SiGe-Kompositen wird gesprochen, wenn die Synthese von Silizium- und Germanium-Nanopartikeln in zwei parallelen Reaktorsträngen erfolgen und diese dann unmittelbar in einem Rohr zusammengeführt werden. Erwartungsgemäß ist also das Germanium in Sinterprodukten aus Legierungspartikeln feiner verteilt als in den Sinterprodukten aus Kompositmaterial. Abbildung 4.15 stellt noch einmal beide Konzepte schematisch gegenüber.

Das Kompositmaterial hat durch die späte Vermischung der Einzelkomponenten aber auch den intrinsischen Nachteil einer höheren Chance zur Ausprägung von Inhomogenitäten. Zu den allgemeinen Inhomogenitäten von stromgesinterten Proben, auf die in einem späteren Kapitel noch explizit eingegangen wird, kommt erschwerend hinzu, dass Silizium- und Germaniumpartikel einen unterschiedlichen Schmelzpunkt besitzen. In Röntgenbeugungsspektren einer SiGe-Kompositprobe ist auf zwei unterschiedlichen Seiten eines 1 mm hohen Fragmentes der Probe einmal Germanium detektiert worden, während auf der anderen Seite kein Germaniumsignal detektiert werden konnte. Diese Tatsache lässt es unvernünftig erscheinen,

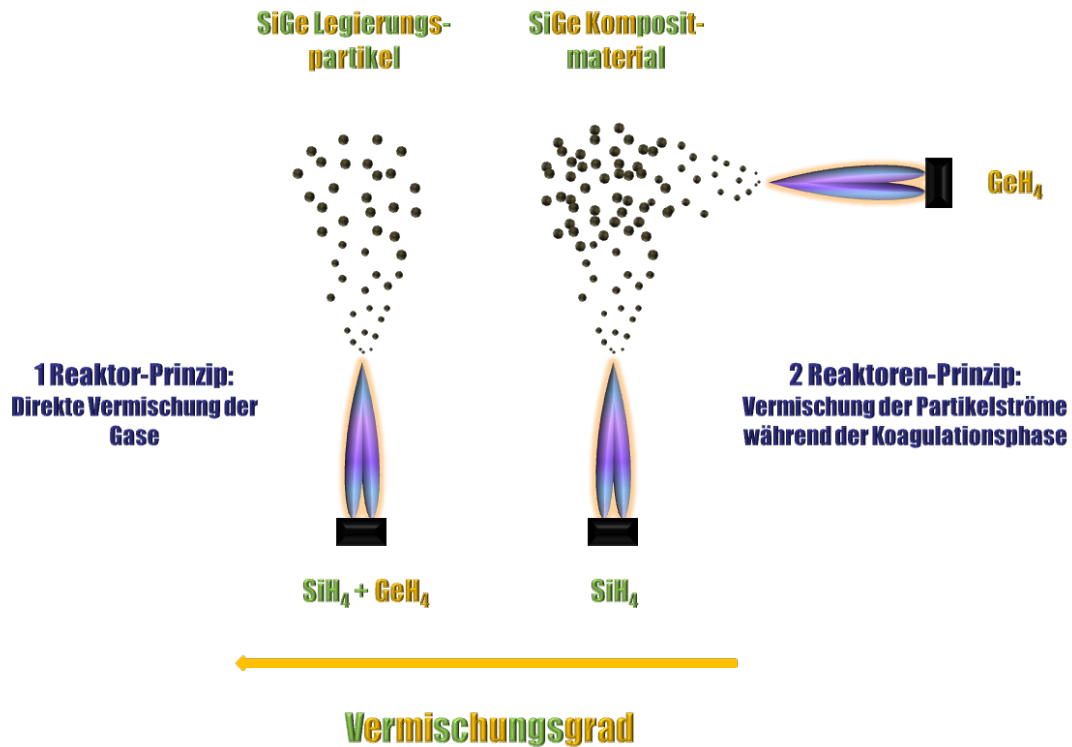


Abb. 4.15 – Schematischer Vergleich der Partikelsynthesemethoden für Legierungs- und Kompositproben. Der Sinterprozess unterscheidet sich nicht.

den Transportkoeffizienten, die an unterschiedlichen Probenstückchen teilweise in unterschiedlichen Transportrichtungen bestimmt worden sind, Glauben zu schenken. Weiterhin konnte die Stöchiometrie der Komposite aus selbigem Grund nicht eindeutig identifiziert werden, wodurch ein Vergleich der Eigenschaften zu Legierungspartikelproben zusätzlich erschwert wird.

Die XRD-Messungen am Ausgangspulver der zwei Kompositproben haben eine Zusammensetzung von 90:10 und 60:40 (Si:Ge) ergeben. Die gemessenen Transporteigenschaften werden in Abbildung 4.16 präsentiert. Eine der beiden Kompositproben resultiert in einer Gütezahl von 0,93 bei 960 °C, der besten dieser Arbeit. Obwohl diesem Wert aus genannten Gründen nicht 100 %ig vertraut werden kann, machen die gemessenen Werte mut, das vorgestellte Reaktorkonzept zur Herstellung von Kompositproben in Zukunft weiterzuentwickeln. Homogenitätsstudien an Kompositproben sollten von größtem Interesse sein, möchte man die vorgestell-

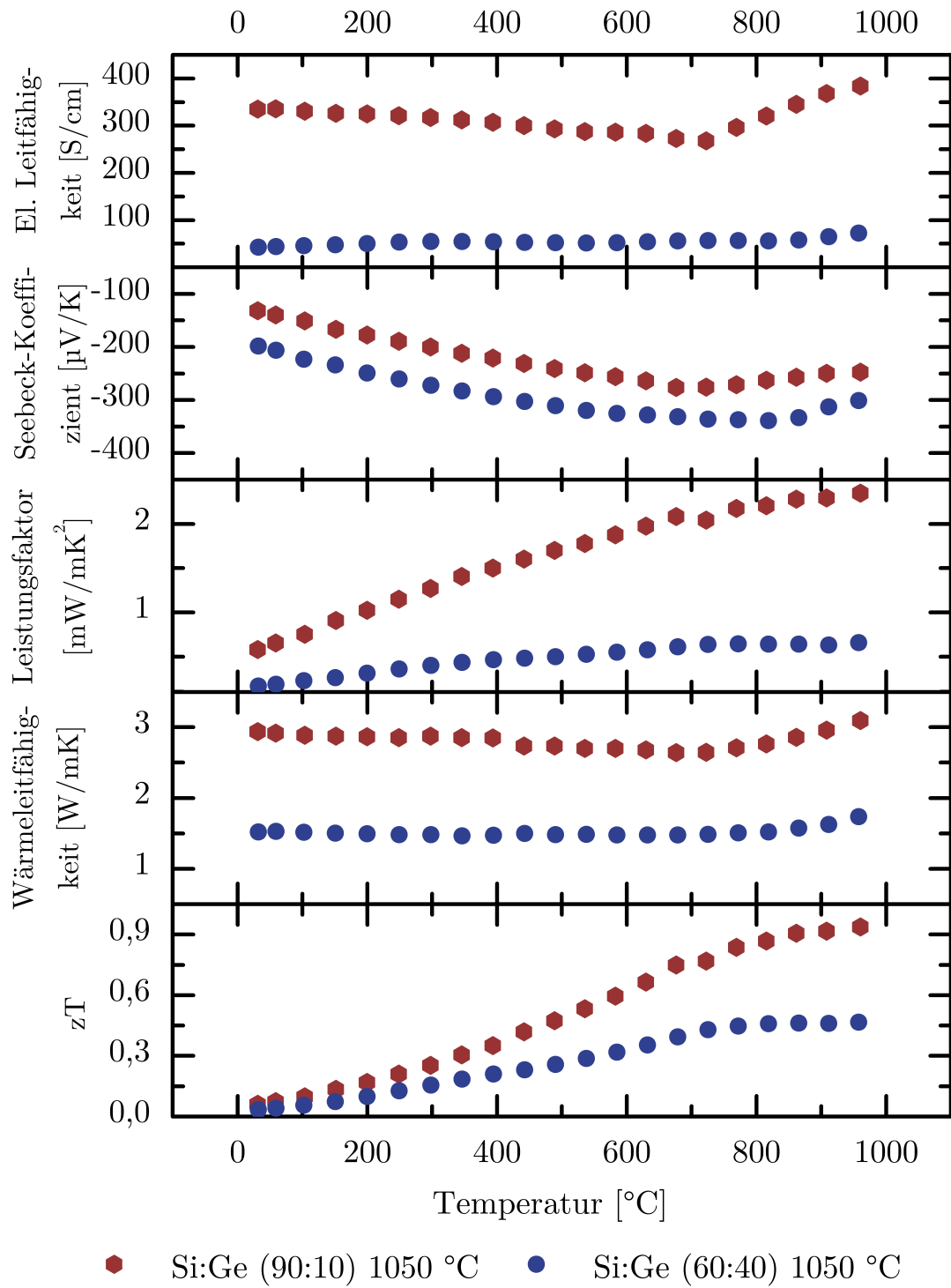


Abb. 4.16 – Thermoelektrische Eigenschaften zweier SiGe-Kompositproben, die aus Silizium- und Germaniumnanopartikeln hergestellt worden sind. Aufgrund nachträglich gefundener Inhomogenitäten, besonders in Kompositproben, wird den hier gezeigten Werten nicht 100 %-ig vertraut, da die Einzelmessungen an unterschiedlichen Stückchen derselben Probe erfolgt sind.

te Herstellungsvariante besser verstehen und darüberhinaus die thermoelektrische Effizienz von SiGe-Materialien weiter steigern.

4.2.4 Vergleich von laserinduziertem und strominduziertem Sintern am gleichen SiGe-Ausgangspulver

Mit den Projektpartnern Benedikt Stoib und Dr. Martin Brandt / Prof. Dr. Martin Stutzmann von der TU München konnte im Rahmen des Projekts SPP 1386 der DFG ein Vergleich unterschiedlicher Sintermethoden am gleichen Ausgangspulver durchgeführt werden. Gegenübergestellt wurden laserinduziertes Sintern zur Herstellung von Dünnschichtsystemen und das in dieser Arbeit ausführlich beschriebene strominduzierte Sinterverfahren (Kapitel 3.1.2).

Dabei wurden vier unterschiedliche Ausgangspartikelpulver verwendet: Zwei Legierungsnanopartikelpulver mit einem Germaniumanteil von 20 % sowie 5 % und die zwei Kompositmaterialien, die in Abschnitt 4.2.3 beschrieben worden sind, mit einer Zusammensetzung von 90:10 und 60:40 (Si:Ge). Die Ergebnisse sind in [4] veröffentlicht worden.

Wie Abbildung 4.17 verrät, ist ein beeindruckendes Ergebnis dieser Studien, dass der Seebeck-Koeffizient des Endprodukts mit Ausnahme der Kompositprobe „90:10“ weitestgehend unabhängig von der Sintermethode ist. Gezeigt sind zu jedem Ausgangspulver eine Seebeckmessung der typischerweise 300 nm dicken, lasergesinterten Dünnschichten, eine Seebeckmessung des stromgesinterten Materials mit der in dieser Arbeit beschriebenen Messmethode (ZEM-3) und eine Vergleichsmessung der stromgesinterten Proben mit der Dünnschichtmessmethode. Abbildung 4.18 zeigt nun noch die elektrische Leitfähigkeit der Proben in Abhängigkeit von der Temperatur. Nicht verwunderlich erscheint die Tatsache, dass die stromgesinterten Proben 1 - 2 Größenordnungen über den Dünnschichten liegen. Schließlich haben Schichten mit nur ca. 300nm Dicke immer mit schlechterer Perkolation zu kämpfen als 3-dimensional ausgedehnte Festkörper. Elektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigen diese Annahme [4].

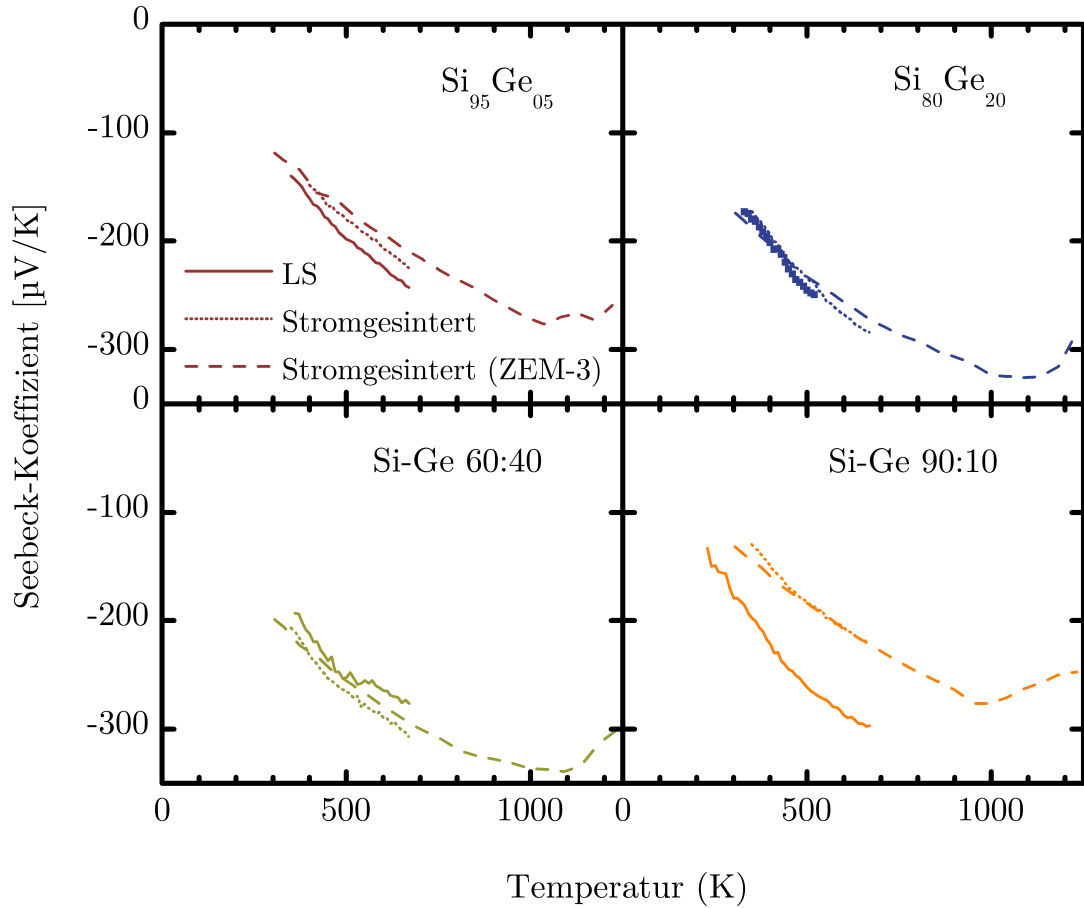


Abb. 4.17 – Der temperaturabhängige Seebeck-Koeffizient vier verschiedener SiGe-Partikelsorten, die jeweils laser- oder stromgesintert worden sind: Die stromgesinterten Proben wurden mit beiden Messmethoden gemessen um eventuelle Artefakte der Dünnschicht- bzw. Bulkmesstechnik ausschließen zu können. Es zeigt sich, dass der Seebeck-Koeffizient größtenteils bei der Partikelsynthese determiniert wird und die Art des Sinterns keinen großen Einfluss mehr auf den Seebeck-Koeffizienten hat.

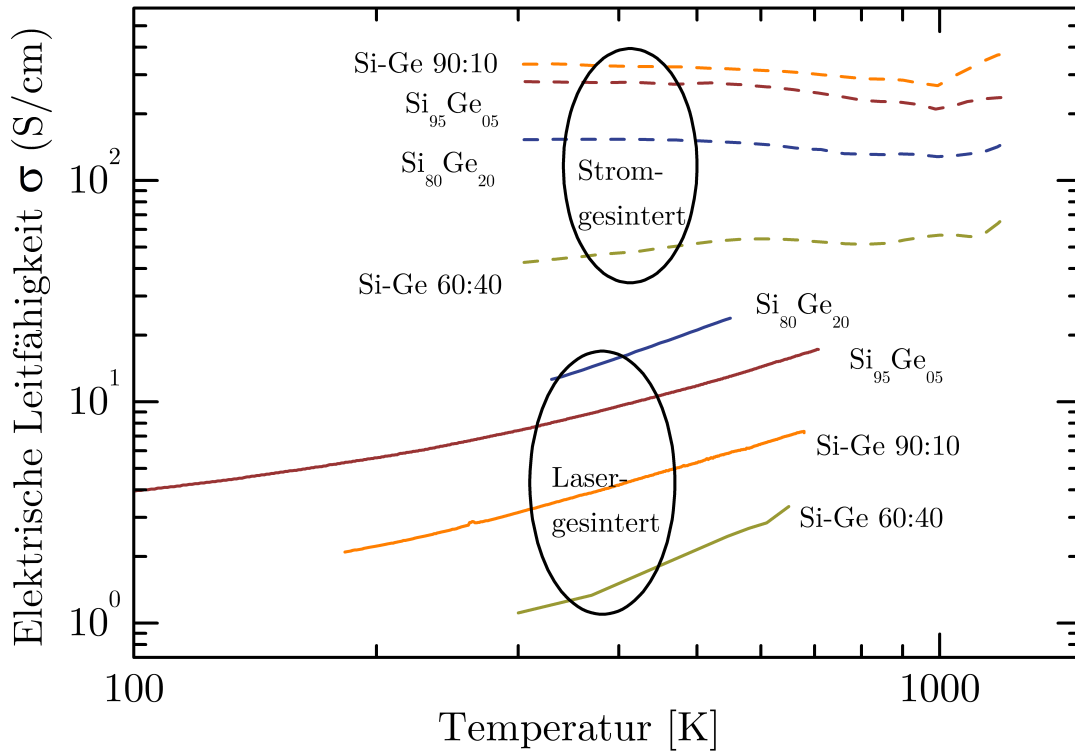


Abb. 4.18 – Die temperaturabhängige Leitfähigkeit vier unterschiedlicher SiGe-Nanopartikel-Pulver, die jeweils laser- oder stromgesintert worden sind. Es wird deutlich, dass die stromgesinterten Proben durch die 3-dimensionale Ausdehnung einen höheren Perkulationsgrad erreichen und dadurch eine um mehrere Größenordnungen höhere Leitfähigkeit besitzen als die lasergesinterten Äquivalente.

4.2.5 Optimale Performance und Vergleich mit der Literatur

Die in dieser Arbeit erreichten zT -Werte für SiGe-Legierungen und Komposite bewegen sich um den Wert 0,8 herum. Anders als beim reinen Silizium streuen die zT -Werte für die SiGe-Proben dabei nicht so stark. Der beste Wert von 0,88 wurde von Probe 2P-1000C-16S erreicht. Das hierfür benutzte Ausgangsmaterial bestand aus 2 % phosphordotierten $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ -Legierungspartikeln. Die Probe ist bei 1000 °C gesintert worden und enthält 16 % Sauerstoff. Die SiGe-Legierungen, die in den RTGs in den Weltraumbatterien der „NASA“ eingesetzt werden, haben ein maximales zT von 0,8. Dieser Wert konnte mit dem in dieser Arbeit verwendeten Herstellungsprozess reproduziert und um Nuancen verbessert werden. Veröffent-

Tab. 4.2 – Einordnung der $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ -Proben in die Wissenschaftslandschaft

	Dismukes 1964 [24]	Vining 1991 [25]	Wang 2008 [26]	Stein 2011- 2013 [1]
Stöchiometrie	$\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$	$\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$	$\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$	$\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$
Ladungsträgerdichte [10^{20} cm^{-3}]	1,4	1,25	2,2	1,19
Ladungsträger- beweglichkeit bei RT [$\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$]	55	43,8	23	14,7
Dichte [g/cm^3]	3,01 (100 %)	2,96 (98,3 %)	keine An- gabe	2,88 (95,7 %)
Seebeck-Koeffizient [$\mu\text{V/K}$]	-130 bis -250	-116	-120 bis - 260	-118 bis - 246
Elektrische Leitfähigkeit [S/cm]	850 bis 450	870	1000 bis 400	280 über 190 bis 285
Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	4-5	3,97	2,5	2,23
zT Maximum	0,7 bei 1000K	1,04	1,3 bei 1200K	0,88 bei 1150 K
Kristallitgröße [nm]	keine Angabe	1800	22	≈ 230
Oxidgehalt [at. %]	keine Angabe	0,92	keine An- gabe	16
Anzahl der untersuchten Proben	13 (p und n; viele Parame- ter variiert)	55 (p und n)	keine An- gabe (min. 4; nur n)	12 (nur n)

licht wurde bereits in 2011 eine der ersten Proben mit einem zT von 0,8 (siehe [1]). Tabelle 4.2 zeigt einen Überblick über den zeitlichen Fortschritt des Materialsystems $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ anhand ausgewählter Publikationen und ausgewählten Parametern. Die Arbeit von Wang [26] zeigt, dass es durchaus möglich ist, durch Nanostrukturierung eine Gütezahl von 1,3 für SiGe zu erhalten. In jener Arbeit vom „Massachusetts Institute of Technology“ (MIT) wurde auf den im Siliziumkapitel 4.1.4 schon beschriebenen „Top-down“-Ansatz via Kugelmühlverfahren zurückgegriffen. Aufgrund der geringen Stückzahl, der stark streuenden, im Allgemeinen bis zu $1 \mu\text{m}$ großen Kristalliten und des im Allgemeinen sehr hohen (beste Probe: 16 %) Sauerstoffgehalts der hergestellten SiGe-Proben, ist es jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen zu Werten jenseits der 1 zu gelangen. Weitere Prozessoptimierungen

sind notwendig, um auch beim Materialsystem SiGe mit der Weltspitze mithalten zu können.

4.3 Modellentwicklung zu stromaktiviertem Sintern

Zum besseren Verständnis des Stromsinterprozesses wurde zusammen mit der Theoriarbeitsgruppe Wolf ein Modell entwickelt und veröffentlicht [5]. Während des Sintervorgangs fließen elektrische Ströme durch ein komplexes, inhomogenes und anisotropes Netzwerk aus Strompfaden, die hauptsächlich durch die Porenstruktur der Probe bestimmt werden. Durch die Joule'sche Wärme kann es zu strukturellen Veränderungen in der Probe kommen, wodurch sich ebenfalls die Lage der Strompfade ändern kann. Diese Dynamik ist die Besonderheit des stromaktivierten Sinterns im Vergleich zu herkömmlichen Sinterverfahren. In der zunächst 2-dimensionalen Simulation wird eine Nanopartikelpulverschüttung als Raster aus Quadraten dargestellt, das teilweise mit Partikeln ausgefüllt wird. An zwei gegenüberliegenden Seiten werden periodische Randbedingungen vorgegeben, an den anderen zwei Seiten werden Elektroden angebracht. Die obere Elektrode kann sich hierbei frei auf die untere Elektrode zu bewegen, um den angelegten Druck von 35 MPa und ein „Nachrutschen“ zu simulieren. Aufgrund vorheriger in-situ TEM Studien von Schierring et al. [93] und der schnellen Verdichtung auf 97 % und höher innerhalb von 3 Minuten, wird ein viskoses Fließen halb oder vollständig geschmolzener Siliziumpartikel als Verdichtungsmechanismus angenommen. Für die Simulation werden Widerstände an Partikel-Partikel-Grenzen festgelegt und eine Schwelltemperatur definiert, ab der ein Partikel flüssig wird. Durch Joule'sche Wärme aufgeheizte Partikel können dann die Strompfade verlassen und erstarren wieder an kälteren Partikeln. Es wird immer im Wechsel ein Strompuls und dann dessen Auswirkungen auf das Gefüge simuliert. Ergibt sich nach diesem Prinzip zu einem beliebigen Zeitpunkt eine komplett leere Zeile so rutscht die obere Elektrode um 1 Zeile nach unten (Prinzip der Verdichtung). Weitere Simulationsdetails finden sich im nächsten Abschnitt.

4.3.1 Details zur Simulation

Das 2-dimensionale Simulationsgitter besteht aus $L_x \cdot L_y = 200 \cdot 250$ Kästchen, die entweder ausgefüllt (Partikel) oder leer (Pore) sein können. In x-Richtung herrschen periodische Randbedingungen, in y-Richtung begrenzen die Elektroden das Netzwerk. Benachbarte Partikel in beiden Richtungen gelten als elektrisch verbunden. In der Ausgangskonfiguration sind die Hälfte aller Kästchen zufällig mit Parti-

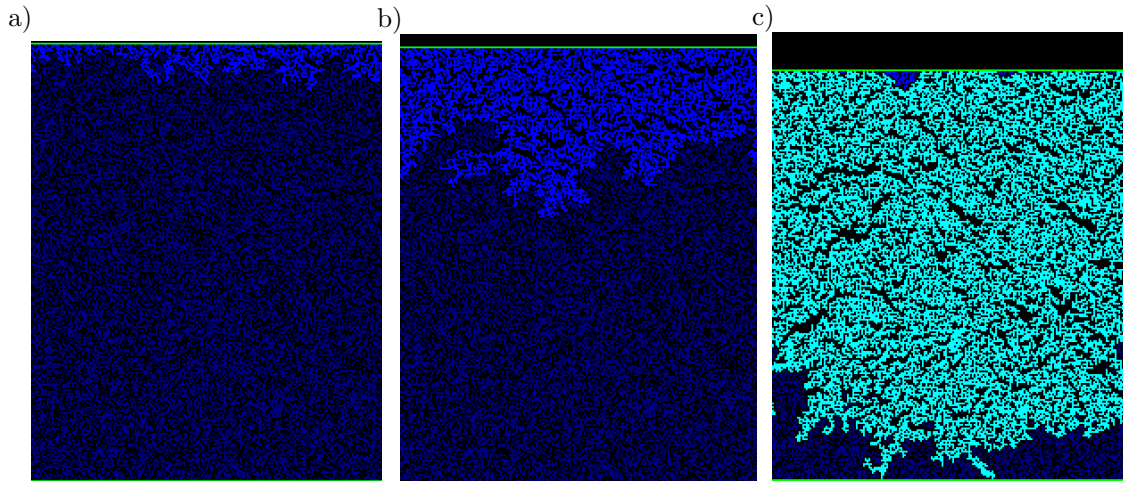


Abb. 4.19 – Stromsintermodell: 2 Schritte der Anfangskompaktierung (a und b) bis hin zum durchgängigen Perkolationspfad zwischen beiden Elektroden (c). Blaue Kästchen stellen Partikel dar, während schwarze Kästchen eine Pore symbolisieren.

keln gefüllt. Alle mit der oberen Elektrode elektrisch verbundenen Partikel sind in hellblau dargestellt (Abbildung 4.19a und 4.19b). Solange sich noch kein Perkolationspfad zur unteren Elektrode ausgebildet hat, kann die obere Elektrode mit allen verbundenen Partikeln um je eine Zeile nach unten verschoben werden. Dieser Vorgang wird wiederholt bis die obere und untere Elektrode durch mindestens einen Strompfad verbunden sind (Abbildung 4.19c). Nun beginnt die eigentliche Simulation des Sintervorgangs. Hierfür wird der Strom durch das komplexe Widerstandsnetzwerk mit einem schnellen Algorithmus [94] für eine feste Spannung zwischen den Elektroden berechnet. Der Widerstand R zwischen zwei Partikeln wird als konstant angenommen. Die Joule'sche Wärme, die zwischen Partikel i und j innerhalb eines Zeitintervalls τ produziert wird, ist demnach $RI_{ij}^2\tau$. Geht man davon aus, dass die Energie gleichmäßig auf beide Partikel verteilt wird, erhält

man einen totalen Energieeintrag für Partikel i mit sämtlichen Nachbarpartikeln j von

$$\Delta Q_i = \frac{1}{2} \sum_j (RI_{ij}^2) \tau. \quad (4.2)$$

Wenn man annimmt, dass die mittlere Proben temperatur T_{Probe} konstant gehalten wird, muss die über Joule'sche Wärme zugefügte Energiemenge gleich der an die Umgebung abgegebenen Energiemenge entsprechen. Es ergibt sich für die gesamte zugeführte Joule'sche Wärme aller Partikel N folgende Proportionalität:

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Delta Q_i = \langle \Delta Q \rangle \propto \tau (T_{Probe} - T_{Umgebung}) \quad (4.3)$$

Für $T_{Probe} \gg T_{Umgebung}$ gilt näherungsweise

$$\langle \Delta Q \rangle \propto T_{Probe}. \quad (4.4)$$

Ein Partikel i wird schmelzen, wenn die eingetragene Energie ΔQ_i die Grenzenenergie Q_{Grenz} überschreitet, die nötig ist um die lokale Temperatur auf die Schmelztemperatur $T_{Schmelz}$ anzuheben:

$$Q_{Grenz} = C(T_{Schmelz} - T_{Probe}) = CT_{Probe} \left(\frac{T_{Schmelz}}{T_{Probe}} - 1 \right) \quad (4.5)$$

Hierbei ist C die Wärmekapazität der Probe. Division von Gleichung 4.5 durch Gleichung 4.4 führt schließlich zum Schmelzkriterium für Partikel i :

$$\frac{\Delta Q_i}{\langle \Delta Q \rangle} \geq m_{Grenz} \propto \left(\frac{T_{Schmelz}}{T_{Probe}} - 1 \right) \quad (4.6)$$

Ein geschmolzener Partikel kann sich um ein Feld in einer beliebigen Richtung bewegen (auch diagonal), wie in Abbildung 4.20 gezeigt. Auf seinem neuen Platz angekommen wird dem Partikel wieder die Proben temperatur T_{Probe} zugeordnet. Dieses Verhalten gleicht einer Rekristallisation. Wenn mehrere Partikel gleichzeitig

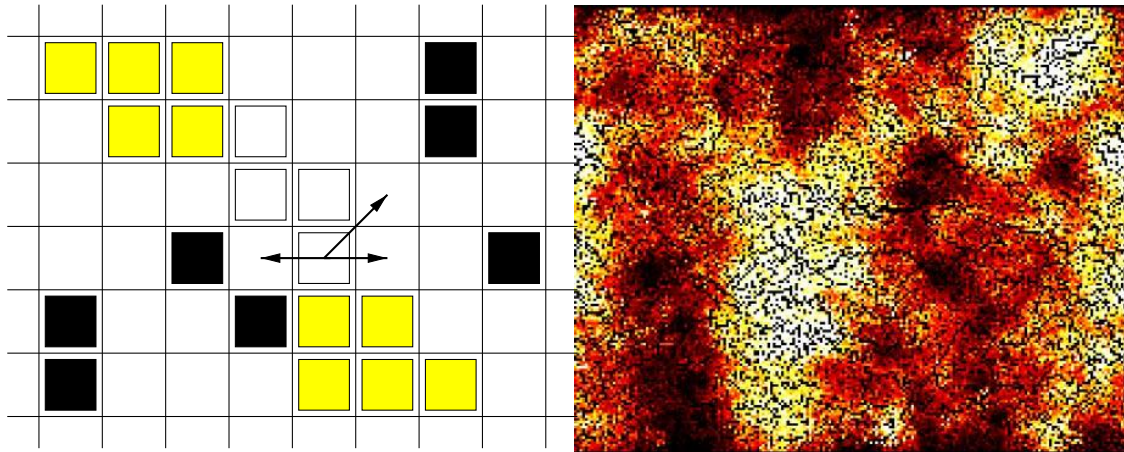


Abb. 4.20 – Schema zur Stromsintersimulation: Links: Ausschnitt aus dem simulierten 2d-Gitter, die Farbe der Quadrate stellt die Temperatur der Partikel dar. Schwarze Quadrate sind kalt, gelbe sind warm und weiße Quadrate haben das Schmelzkriterium erreicht, sodass sie sich in ein angrenzendes Kästchen bewegen können, bevor ein neuer Strompuls simuliert wird. rechts: Temperaturverteilung zu einem beliebigen Zeitpunkt während der Simulation.

aufschmelzen, so entscheidet der Zufall über die Rangfolge der Bewegungen. Wenn der elektrische Kontakt zwischen den Elektroden durch die Bewegung einer oder mehrerer Partikel unterbrochen wird, so rutscht die obere Elektrode wie zu Beginn um eine Zeile nach unten, bis der elektrische Kontakt wieder hergestellt ist. Dadurch verdichtet sich die Probe während des Prozesses wie auch im Experiment immer weiter. Die Simulation bricht ab, wenn entweder für keinen Partikel mehr das Schmelzkriterium erfüllt wird, oder die Probe so dicht ist, dass keine weitere Kompaktierung mehr möglich ist.

4.3.2 Ergebnisse der Simulation

m_{Grenz} ist der einzige Simulationsparameter und bestimmt das Schmelzkriterium für einen Partikel i . Der Parameter ist somit äquivalent zur Sintertemperatur im Experiment. Ein hohes m_{Grenz} beschreibt eine niedrige Sintertemperatur und umgekehrt. Berechnet man für verschiedene m_{Grenz} die Enddichte bei Simulationsabbruch (Abbildung 4.19), so ergibt sich ein unerwartetes Maximum für $m_{Grenz} \approx 12$. Laut Simulation gilt also nicht, wie intuitiv angenommen, je höher die Sintertempe-

ratur, desto dichter das Endprodukt. Stattdessen gibt es eine optimale Sintertemperatur, um ein möglichst dichtes Gefüge zu erhalten. Für hohe m_{Grenz} und somit niedrige Sintertemperaturen, schmelzen zu wenig Partikel, um zu einer guten Kompaktierung zu gelangen. Für kleine m_{Grenz} und somit hohe Sintertemperaturen sinkt die Enddichte ebenfalls laut der Simulation. Grund für die niedrigen Dichten sind sich „einbrennende“ Strompfade, die den Strom zwar gut leiten, aber die Bereiche zwischen den Strompfaden in einem schlecht versinterten Zustand zurücklassen. Es werden immer neue Partikel in Richtung der alten Strompfade wandern und so Poren orthogonal zur Stromrichtung zurücklassen. Diese Porenstruktur konnte am REM experimentell nachgewiesen werden (Abbildung 4.21). Eine sinkende

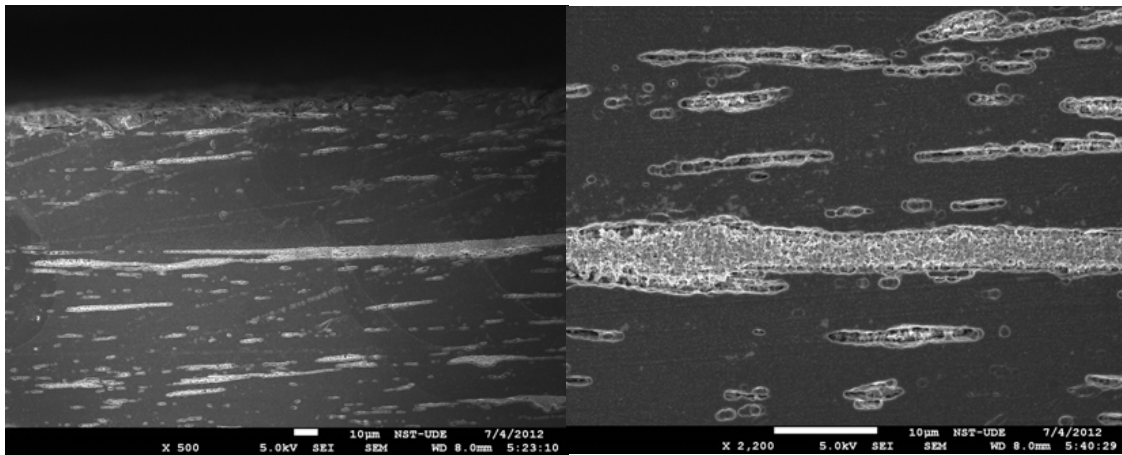


Abb. 4.21 – Elektronenmikroskopische Aufnahme der Porenstruktur von stromgesinterten Si-Proben: Die Poren sind senkrecht zur Sinterrichtung angeordnet. Was zunächst nicht intuitiv erscheint, kann mit Hilfe des in der Arbeit vorgestellten Stromsintermodells erklärt werden.

Dichte für hohe Sintertemperaturen konnte allerdings nicht experimentell bestätigt werden. Eine Erklärung für diese Abweichung von der Realität sind möglicherweise einige Modellsimplifizierungen wie beispielsweise eine einheitliche Schmelztemperatur statt einer Schmelztemperaturverteilung aufgrund statistisch verteilter Partikelgrößen sowie keine koordinierten Bewegungen mehrerer Partikel. Weiterhin handelt es sich bei dem Sintervorgang in der Realität um ein 3-dimensionales Problem.

4.4 Strukturelle Inhomogenitäten in stromgesinterten Proben

Im letzten Kapitel wurde schon angedeutet, dass stromgesinterte Proben strukturelle Inhomogenitäten aufweisen können, die auch die thermoelektrischen Eigenschaften des Materials beeinflussen. Diese sind größtenteils reproduzierbar und lassen sich nach ihren unterschiedlichen Ursachen klassifizieren. Die Studien sind aufgrund der besseren Verfügbarkeit an bordotierten Siliziumproben durchgeführt worden. Das Partikelpulver ist hierzu in einer technischen Versuchsanlage am Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA) in semiindustriellem Maßstab hergestellt worden [63]. Das Pulver ist 2 % bordotiert und wurde bei 1150 °C gesintert.

4.4.1 Radialer Temperaturgradient

Trotz des Filzmantels, der während des Sinterprozesses den Tiegel einhüllt, kann Wärme über Strahlung nach außen hin abgegeben werden. Das Äußere des Tiegels stellt daher eine Wärmesenke dar, was zur Folge hat, dass die Temperaturverteilung im Inneren des Tiegels nicht homogen ist, sondern die Temperatur radial nach außen hin abnimmt. Theoretisch und experimentell wurde das Phänomen an einem vergleichbaren SPS-System auch schon von Vanmeensel et al. beobachtet [70]. Die vorherigen Abschnitte haben gezeigt, dass die Sintertemperatur ein entscheidender Parameter im Bezug auf die morphologischen und thermoelektrischen Eigenschaften einer Probe ist. Es ist daher nicht verwunderlich, dass dieser Effekt einen starken Einfluss auf das Gefüge hat. Mit dem bloßen Auge sichtbar wird der Effekt, wenn man eine gesinterte Probe mit Hexa-Fluoro-Kieselsäure (H_2SiF_6 / HFK) anraucht. Es entsteht eine ringförmige Struktur auf der Probe (Abbildung 4.22), die vermutlich wie folgt zustande kommt. Durch die höhere Temperatur während des Sintervorgangs in der Mitte der Probe, kommt es zu einer stärkeren Entmischung von Silizium und SiO_x als am Rand. Weiterhin sind in der Mitte deutlich größere Kristallite gewachsen als am Rand. Durch das Anätzen mit HFK wird gezielt SiO_x gelöst. Zurück bleiben in der Mitte große Si-Kristallite mit großen Vertiefungen

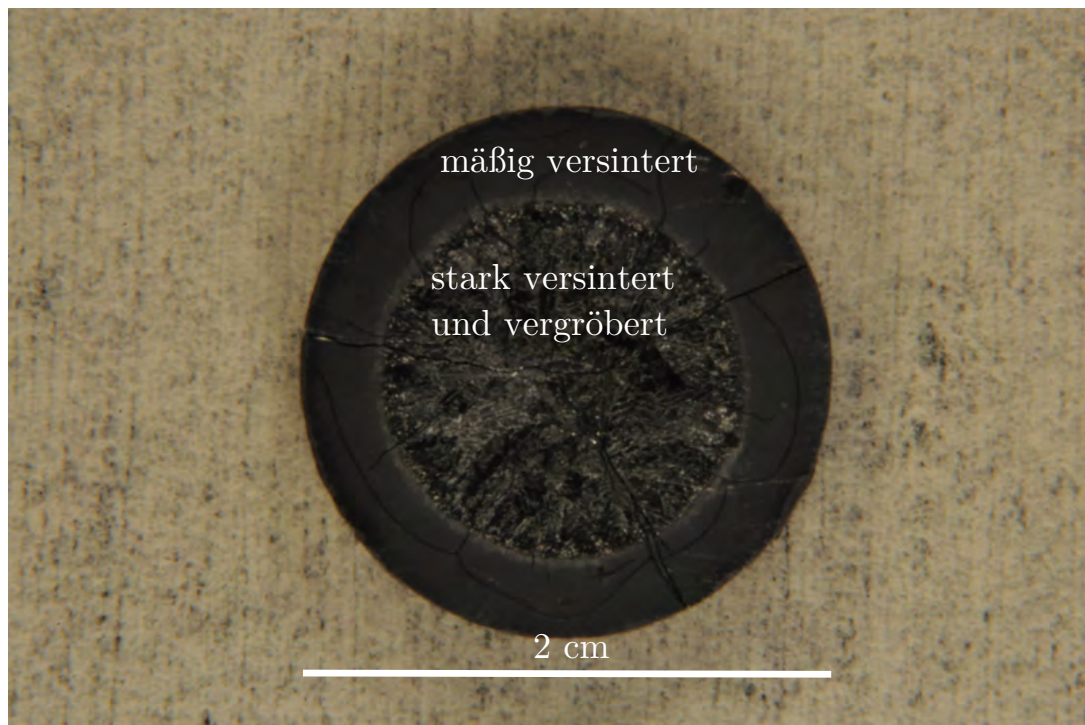


Abb. 4.22 – Foto einer stark inhomogenen, stromgesinterten Siliziumtablette: Die Probe wurde bei 1250 °C gesintert und chemisch mit H_2SiF_6 angeraut um die Struktur der Probe mit bloßem Auge sichtbar zu machen.

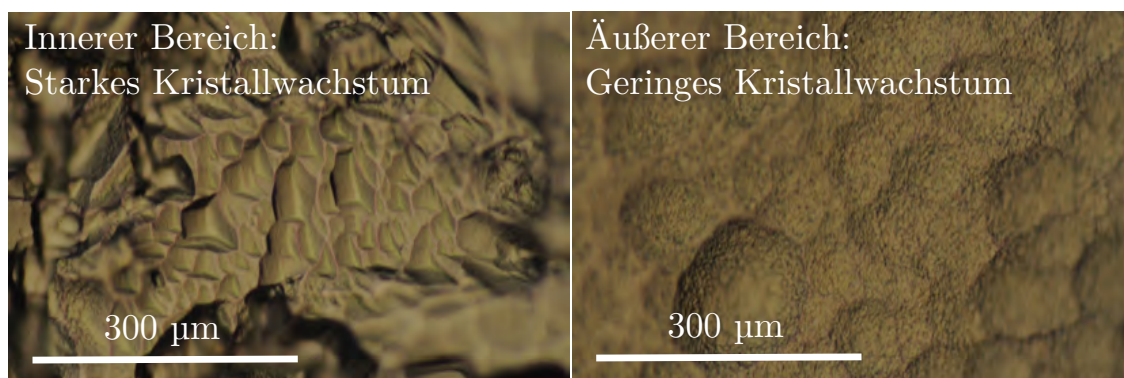


Abb. 4.23 – Vergrößerte lichtmikroskopische Aufnahme der zwei Bereiche einer mit H_2SiF_6 angerauten Siliziumtablette (Vgl. mit Abbildung 4.22).

(Wird als rauh wahrgenommen, dunkel, das Licht wird diffus gestreut). Am Rand hingegen bleiben winzige Kristallite mit winzigen Vertiefungen zurück, welches als matt wahrgenommen wird (nicht so glänzend wie vor dem Ätzschrift, aber im Vergleich zur Mitte eher glänzend, die Reflektionseigenschaften des polierten Siliziums

bleiben fast erhalten). Abbildung 4.23 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des inneren und äußeren Bereichs.

Weiterhin konnte der zum Rand der Proben hin abfallende Temperaturgradient phänomenologisch durch die Veränderung der elektrischen Eigenschaften einer bordotierten Siliziumprobe nachgewiesen werden. Hierzu wurde eine 8 mm dicke Tablette bei 1250 °C hergestellt und diese in axialer Richtung in 7 Stücke zersägt (Siehe Abbildung 4.24). Diese Stücke konnten mit Hilfe des „ZEM-3“ auf ihre elek-

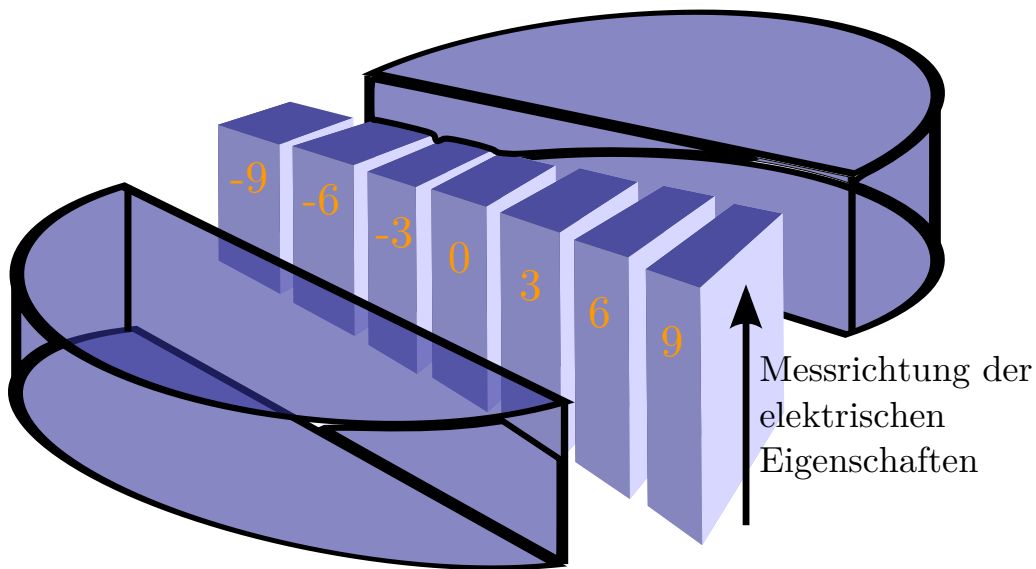


Abb. 4.24 – Sägeschema einer besonders materialreichen Sintertablette zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom Probenradius

trischen Eigenschaften in axialer Richtung untersucht werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.25 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die elektrische Leitfähigkeit in der Mitte höher ist als am Rand der Probe (Faktor 3). Umgekehrt verhält sich der Seebeck-Koeffizient. Dieser ist mit $120 \frac{\mu V}{K}$ in der Mitte um 30 % niedriger als am Rand. Berechnet man Ladungsträgerkonzentrationen und Beweglichkeiten, kann man feststellen, dass beide Größen in der Mitte höher sind als am Rand. Zum einen ist durch die höhere Temperatur in der Mitte die Löslichkeit von Bor in Silizium höher [95], sodass mehr Boratome effektiv „eingefroren“ werden

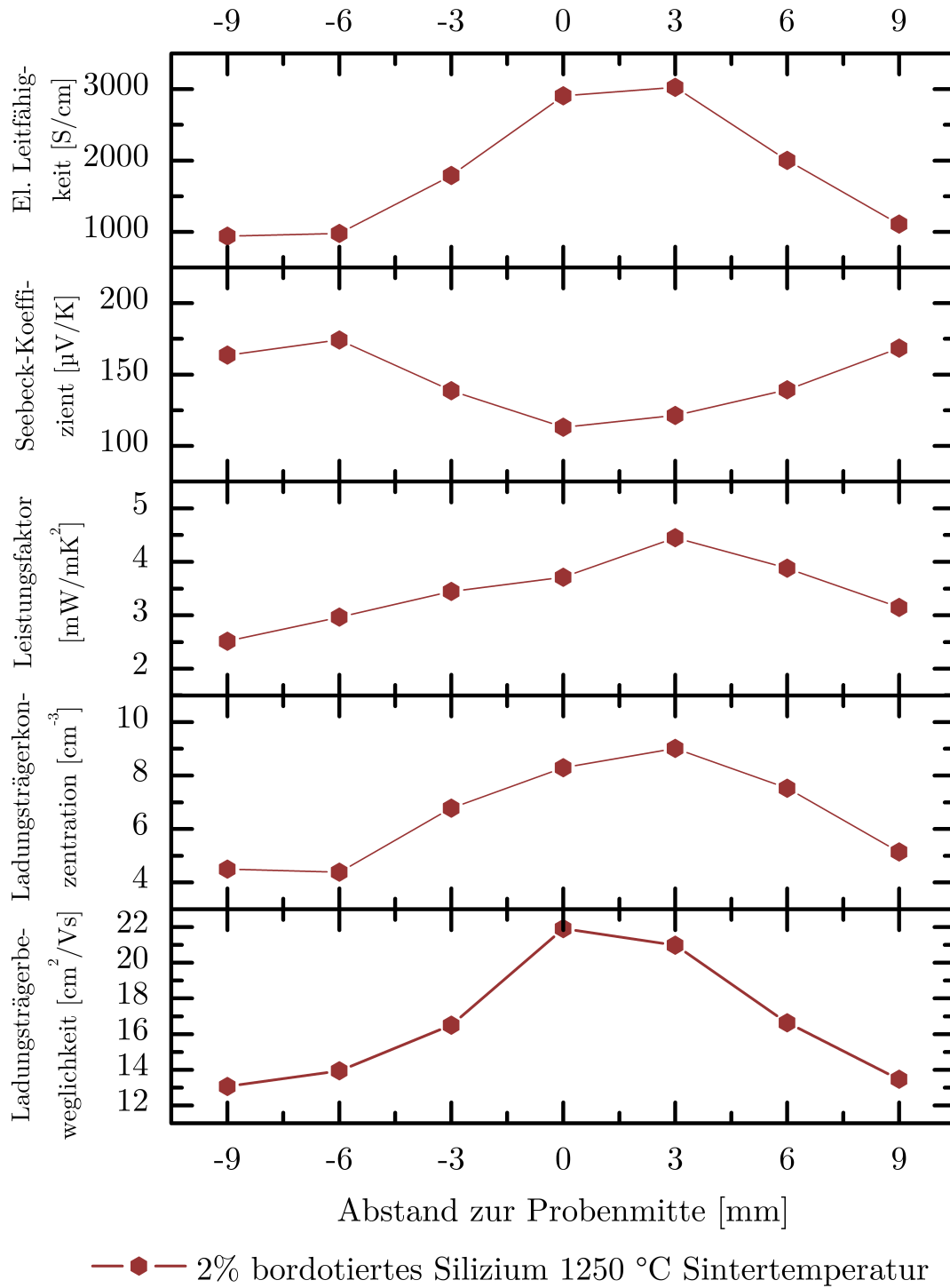


Abb. 4.25 – Elektrische Eigenschaften einer bei 1250 °C gesinterten, bordotierten Siliziumprobe in Abhängigkeit vom Abstand zur Probenmitte: Die inhomogene Temperaturverteilung während des Sintervorgangs schlägt sich direkt in den sintertemperaturempfindlichen Eigenschaften der Probe nieder.

können beim Abkühlprozess. Zum Anderen fördert die Temperatur das Kristallwachstum und die Kristalldefektheilung, womit sich ebenfalls die Beweglichkeit der Ladungsträger erhöht.

An einer weiteren bordotierten Probe sind 30 Probenstückchen ausgesägt worden, wie in Abbildung 4.26a gezeigt. Aufgrund der zu kleinen Größe der Proben

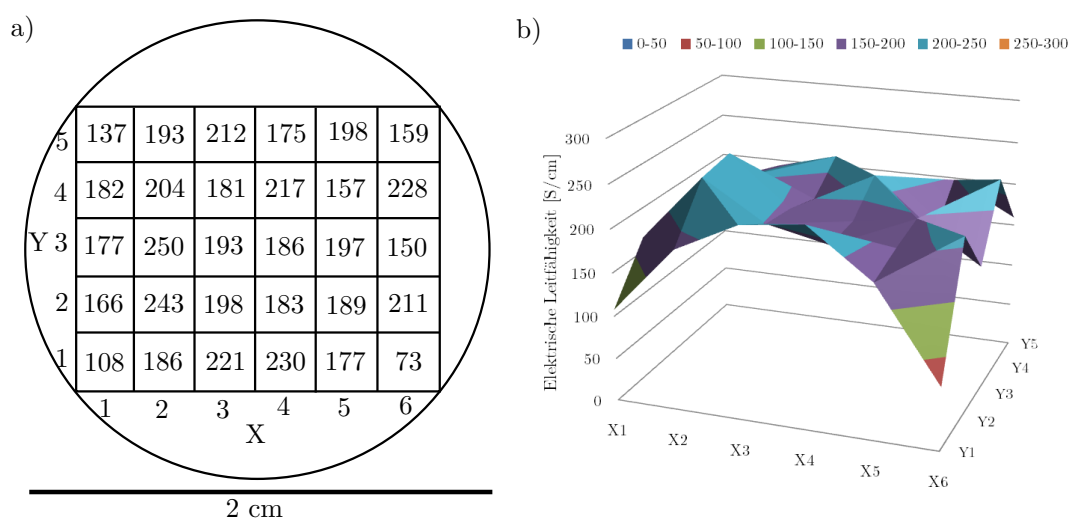


Abb. 4.26 – Profil der elektrischen Leitfähigkeit einer bei 1250 °C gesinterten, bordotierten Siliziumtablette: Die Probe ist metallisiert und anschließend in 30 Teile zersägt worden (a). Neben statistischen Schwankungen in der Leitfähigkeit ist ein deutliches Absinken der Leitfähigkeit der vier Eckproben zu beobachten (b). Zurückzuführen ist dies auf die zum Rand hin abfallende Temperatur während des Sintervorgangs.

konnte an ihnen keine Messung am „ZEM-3“ durchgeführt werden. Stattdessen sind die Stückchen hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit mittels einer (Pseudo-)4-Punkt-Messung untersucht worden. Hierzu sind die Enden der Stückchen noch vor dem Sägen mit Nickel metallisiert worden um einen flächigen Kontakt zu erhalten. Die Stückchen sind derart mit vier Messspitzen kontaktiert worden, dass der Strom über zwei Nadeln an den metallisierten Außenflächen aufgeprägt wurde und über zwei weitere Nadeln die Spannung ebenfalls an den metallisierten Außenflächen abgegriffen wurde. Die Absolutwerte für die spezifische Leitfähigkeit fallen zwei Größenordnungen niedriger aus, diesen wird aber aufgrund der nichtoptimalen Messgeometrie weniger vertraut als denen des kommerziellen Messaufbaus „ZEM-3“. Die relativen

Werte hingegen bestätigen das zuvor beschriebene Verhalten der Proben. Abbildung 4.26b zeigt die gemessene elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der Ortskoordinaten x und y . Die vier Randstückchen, die sich vollständig auf dem „äußeren Ring“ befinden, weisen eine stark verminderte elektrische Leitfähigkeit auf.

4.4.2 Peltier-Effekt und inhomogene Druckverteilung

Betrachtet man eine stromgesinterte Probe, die wie zuvor mit HFK angerautt worden ist, im Querschnitt, so zeigt sich eine Art „Torbogen“, siehe Abbildung 4.27. Der Bereich unterhalb des Bogens ist stark vergrößert, daher rauh, während der Teil

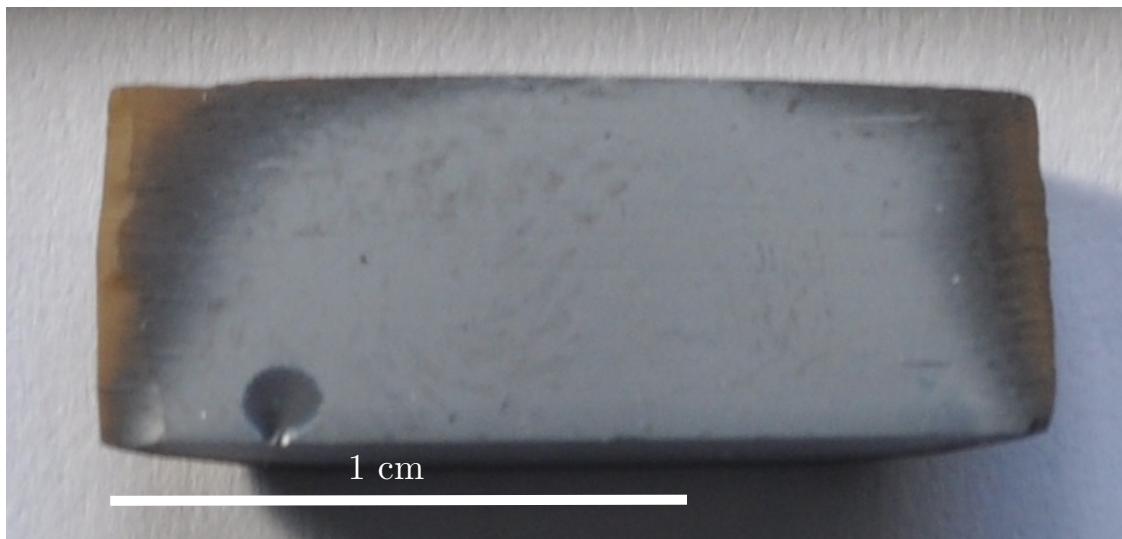


Abb. 4.27 – Querschnitt einer bei 1250 °C gesinterten Siliziumtablette, die mit H_2SiF_6 angeätzt worden ist.

oberhalb des Bogens kaum Kristallwachstum verzeichnen konnte, daher eher mattglänzend, teilweise sogar noch braun (unversinterte Partikel sind braun) erscheint. Es zeigt sich zusätzlich zu der bereits diskutierten radialen Inhomogenität also eine weitere Inhomogenität in axialer Richtung, die auf zwei Ursachen zurückgeführt werden kann. Nicht verwunderlich bei den in der Sintermaschine auftretenden Strömen ist der nachgewiesene Peltier-Effekt an den zwei Grenzflächen zwischen Tiegel und Probenmaterial [96]. Da das Graphit (Sinterstempel) einen vom Silizium stark

abweichenden Peltier-Koeffizienten besitzt, wird dem System, je nach Vorzeichen des Peltier-Effekts vom Silizium, an einer Grenzfläche Wärme entzogen und an der anderen Wärme zugeführt. Das bedeutet, dass sich auch in axialer Richtung ein Temperaturgradient aufbaut. In Abbildung 4.27 kann man zum Beispiel davon ausgehen, dass der oberen Grenzfläche Wärme entzogen worden ist, während der unteren Seite Wärme zugeführt wurde. Als weitere Erklärungsmöglichkeit bietet sich die unvermeidbare inhomogene Druckverteilung in derartigen Drucksintervallen an [97]. Abbildung 4.28 zeigt die relative Druckverteilung innerhalb eines Sinterkörpers, an den 100 % Druck angelegt werden (entnommen aus [97]). Auffällig sind hierbei die zwei unteren Eckbereiche in denen der Druck auf bis zu 60 % abfällt. Dreht man Abbildung 4.28 um 180° (Die Kraft/der Druck in der Sintermaschine wird allein vom unteren Stempel ausgeübt) und vergleicht sie mit Abbildung 4.27 können die schlecht versinterten Eckbereiche allein über die inhomogene Druckverteilung erklärt werden. Desweiteren ist eine schlechtere Ausprägung von Strompfaden in Bereichen niedrigeren Druckes denkbar. So entstünde eine Rückkopplung, die den Effekt verstärken würde. Ob der Peltier-Effekt oder die inhomogene Druckverteilung einflussreicher ist, konnte bislang nicht geklärt werden.

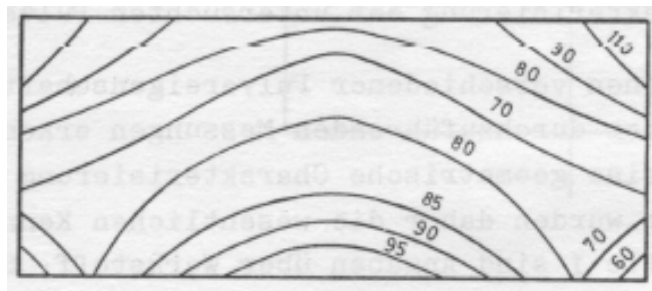


Abb. 4.28 – Relative Druckverteilung in einem Sinterkörper, an den gleichmäßig von oben 100 % Druck angelegt werden. Entnommen aus [97]

4.4.3 Die Natur des Stromsinterns - Ausprägung von Strompfaden

In stromgesinterten Proben finden sich immer wieder besonders poröse Bereiche. Diese haben eine längliche Form und sind entgegen der ersten Intuition senkrecht zur Stromrichtung ausgerichtet. Abbildung 4.21 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnitts einer bordotierten Probe, welche bei 1250 °C gesintert worden ist. Diese Form der Ausprägung materialarmer Bereiche lässt sich mit Hilfe der Simulation erklären, die in Zusammenarbeit mit der Theoriegruppe von Prof. Wolf zum Thema Stromsintern erstellt worden ist (Näheres zu der Simulation findet sich in Abschnitt 4.3). Die Theorie geht davon aus, dass sich während des Prozesses Strompfade ausbilden, die hierzu Material aus den Bereichen zwischen den Strompfaden benötigen, um dicht und gut leitend zu sein. Die hierbei entstehenden materialarmen Bereiche sind zur Ausbildung neuer Strompfade ungeeignet und wachsen dadurch immer weiter an, indem sie bereits bestehende Strompfade mit weiteren Materialspenden unterstützen.

4.5 Dotierstoffdynamik in nanokristallinem Silizium

In diesem Abschnitt soll es um die Dynamik gehen, die über kurze und lange Zeit in stromgesintertem Nanosilizium vorherrscht. Hierzu werden zum Einen Messungen der elektrischen Eigenschaften in Hystereseform gezeigt und zum Anderen die thermoelektrischen Eigenschaften von Proben diskutiert, die bis zu 100 Stunden bei Anwendungstemperatur verweilt haben. Zunächst wird allerdings noch auf den Knick in der temperaturabhängigen Messung des Seebeckkoeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit (vgl. Messkurven in Kapitel 4.1) eingegangen.

4.5.1 Der Knick in der temperaturabhängigen Messung des Seebeckkoeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit

Fast in jeder Messung präsent, bisher aber noch nicht diskutiert, findet man an hoch phosphordotiertem Silizium (und auch bei SiGe) eine charakteristische Temperaturabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften. Bis zu einer gewissen Grenztemperatur sinkt die elektrische Leitfähigkeit und der Betrag des Seebeck-Koeffizienten steigt. Oberhalb der Grenztemperatur kehrt sich das Temperaturverhalten beider Größen um, so dass ein Knick entsteht. Eine Beispielkurve ist in Abbildung 4.29 gezeigt. Da sich sowohl der Seebeck-Koeffizient als auch die elektrische Leitfähigkeit

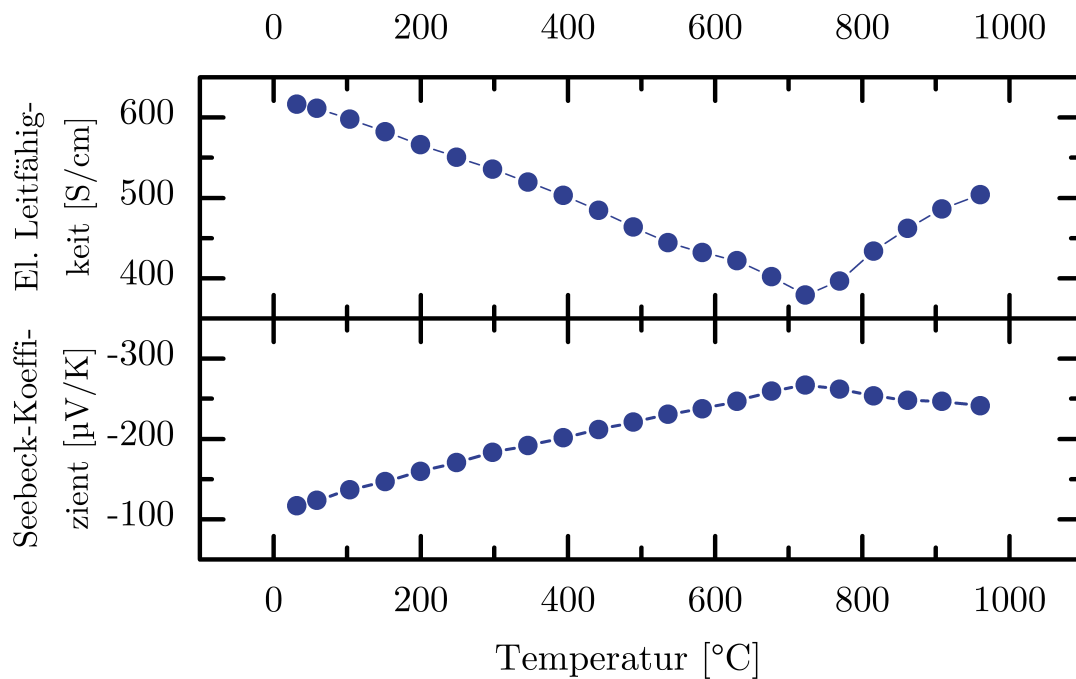


Abb. 4.29 – Typisches Temperaturverhalten der elektrischen Eigenschaften einer hoch phosphordotierten Nanosiliziumprobe: Die Entstehung des Knicks in den Messkurven wird in diesem Abschnitt diskutiert.

ändern, kann man von einer Erhöhung der Ladungsträgerdichte ab einer Temperatur von ca. 700 °C ausgehen. Denn ein Anstieg von n begünstigt die elektrische Leitfähigkeit laut Formel 2.27 und verringert gleichzeitig den Seebeck-Koeffizienten nach Formel 2.28. Um den Anstieg der Ladungsträgerkonzentration in diesem Tem-

peraturbereich erklären zu können, können prinzipiell zwei Effekte diskutiert werden:

1. Bipolareffekt: Thermische Aktivierung von Ladungsträgern über die Bandlücke
2. Dotierstoffdynamik: Zusätzlicher Einbau von Dotierstoff

Der erste Effekt kann durch theoretische Überlegungen abgeschätzt werden. Hierzu kann man die thermische Energie der Ladungsträger $k_B T$ bei der „Knicktemperatur“ mit der Energie der Bandlücke des Systems bei dieser Temperatur vergleichen. Berücksichtigt man die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke, die in Varshni et al. [98] folgendermaßen beschrieben wird:

$$E_g(T) = E_{g0} - \frac{\alpha \cdot T^2}{T + \beta} \quad (4.7)$$

und fügt einen Korrekturterm für die hohe Dotierung hinzu (Slotboom und de Graaff [99]),

$$\Delta E_g(n) = V_i \left(\ln \frac{N}{N_0} + \sqrt{\ln^2 \frac{N}{N_0} + C} \right) \quad (4.8)$$

so erhält man folgende Gesamtgleichung für die temperatur- und dotierstoffabhängige Bandlücke:

$$E_g(T, n) = E_{g0} - \frac{\alpha \cdot T^2}{T + \beta} - V_i \left(\ln \frac{N}{N_0} + \sqrt{\ln^2 \frac{N}{N_0} + C} \right) \quad (4.9)$$

E_{g0} ist hierbei die intrinsische Bandlücke bei 0 Kelvin, α und β sind materialspezifische Konstanten, $V_i = 9 \text{ meV}$, $N_0 = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $C = 0,5$. Mit Werten von $E_{g0} = 1,1557 \text{ eV}$ [100], $\alpha = 7,021 \cdot 10^{-4}$ und $\beta = 1108$ für Silizium [98] und einer Dotierstoffkonzentration von 10^{20} cm^{-3} ergibt sich ein Wert von $0,698 \text{ eV}$ für die Bandlücke bei 1000 K. Schätzt man nun die thermische Energie der Ladungsträger über $k_B T$ ab, ergibt sich ein Wert von $0,087 \text{ eV}$ für 1000 K. Die thermische Energie der Ladungsträger ist nach dieser Abschätzung demnach eine Größenordnung kleiner als

die Bandlücke unter Berücksichtigung von Temperatur- und Ladungsträgereffekten und sollte somit nicht hauptverantwortlich für den Knick in den temperaturabhängigen elektrischen Eigenschaften der Proben sein.

Der zweite Effekt hingegen erscheint bei näherer Betrachtung wahrscheinlicher. Betrachtet man die temperaturabhängige Löslichkeit von Phosphor in Silizium (Olesinski et al. [91]), so sind bei ca. 700 °C ca. 0,5 % Phosphor löslich. Dieser Wert wird mit zunehmender Temperatur größer. So erscheint es möglich, dass bei der „Knicktemperatur“ die Überschreitung der Löslichkeitsgrenze zur zusätzlichen Integration von Dotierstoff aus Phosphorpräzipitaten in die Siliziummatrix ermöglicht wird. Der erste Effekt sollte instantan und reversibel sein, der zweite könnte kinetisch gehemmt sein (Diffusion des Phosphors). Um die Gewichtung der beiden Effekte zu bekräftigen, wurden im folgenden Abschnitt diverse Hysteresemessungen an Nanosilizium durchgeführt.

4.5.2 Hysteresemessungen der elektrischen Eigenschaften

In diesem Abschnitt werden Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten gezeigt, die zyklisch aufgenommen wurden. Zunächst ist in Abb. 4.30 zum Vergleich eine Messung gezeigt, in der eine Nano-Silizium-Probe drei Mal von 50 °C bis 1000 °C gemessen wurde, wobei sich die Probe zwischen den Messungen durch Ausschalten der Heizung ohne aktive Kühlung innerhalb von etwa 1 Minute von 1000 °C wieder auf ca. 300 °C abgekühlt hat. Die Abkühlrate ist damit schneller als diejenige, die beim Herstellungsprozess angewendet worden ist (100 K/min). Daher ist nach der Messung der Ausgangszustand wieder hergestellt und die jeweils nächste Messung sieht aus wie die Vorherige.

Macht man nun eine wirkliche Hysteresemessung und misst zwei Schleifen von 50 °C bis 1000 °C und zurück, stellt man fest, dass sich die Probe zu verändern scheint. Abbildung 4.31 zeigt beispielhaft eine solche Messung, die an mehreren Proben bestätigt werden konnte. Die Messung teilt sich in vier Teilabschnitte auf. Der erste Hinweg zu 1000 °C ist bereits im vorherigen Kapitel diskutiert worden. Der erste Rückweg beschreibt nun ein Verhalten, dass vom Hinweg abweicht. Bis

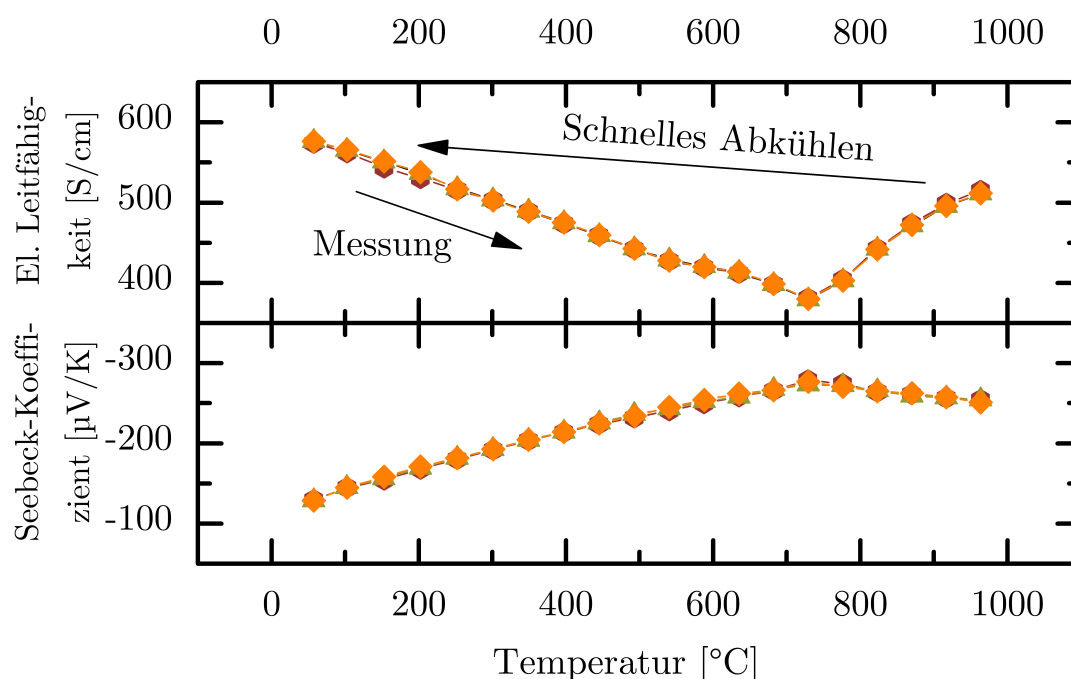


Abb. 4.30 – 3-fachmessung der elektrischen Eigenschaften einer hoch phosphor-dotierten Nanosiliziumprobe von niedrigen zu hohen Temperaturen mit zwischenzeitlichem schnellem Abkühlvorgang: Die Messungen sind deckungsgleich.

zum Knick verhält es sich noch deckungsgleich, anschließend jedoch steigt die Leitfähigkeit zunächst nicht, sondern der Knick verschiebt sich auf ca. 500 °C und weicht zudem noch auf. Weiterhin werden bei 50 °C nur noch 76 % des Ausgangswertes in der elektrischen Leitfähigkeit erreicht. Dieses Phänomen lässt sich erklären, indem man annimmt, dass durch die normalerweise schnellen Abkühlraten, Dotierstoff im Gitter „eingefroren“ wird, der im Gleichgewichtszustand eigentlich nicht eingebaut sein dürfte. Durch den langsamen Abkühlprozess, indem alle 5 Minuten in 50 °C Abständen eine Messung durchgeführt wird, findet der Prozess des zusätzlichen „Einfrierens“ nicht statt, sondern die Löslichkeit orientiert sich am Gleichgewichtszustand. Die elektrische Leitfähigkeit ist niedriger. Der zweite Hinweg startet bei dem niedrigen Wert und verläuft leicht unterhalb des ersten Rückwegs bis zur Knicktemperatur (700 °C). Ab dieser Temperatur schmiegt sich die Kurve wieder an die vorangegangenen Teilabschnitte an. Ab dieser Temperatur ist also wieder deutlich mehr Dotierstoff löslich und die Kurven überlagern sich. Der zweite Rückweg gleicht dem Ersten und bringt somit keine neuen Erkenntnisse.

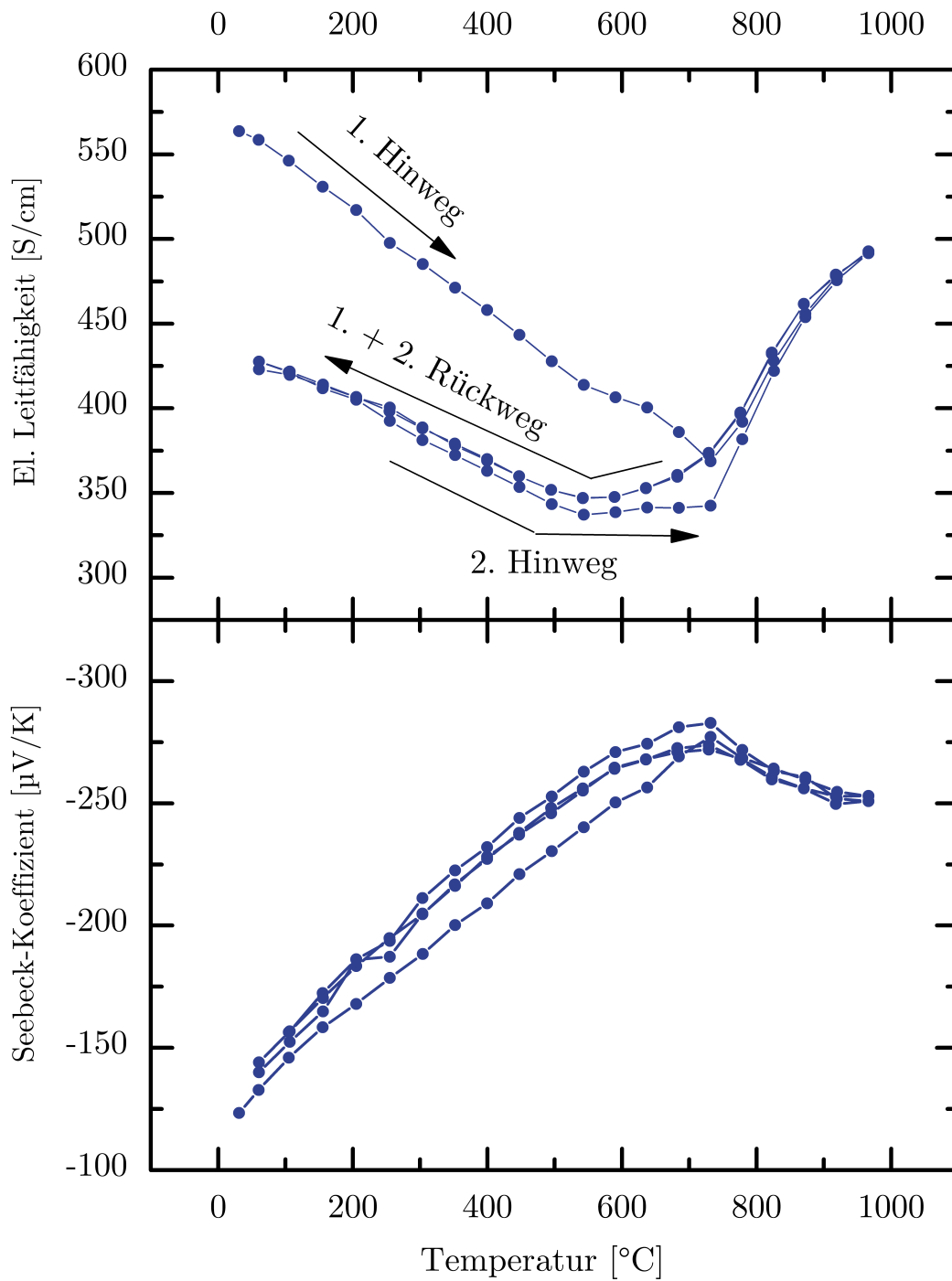


Abb. 4.31 – Hysteresemessung der elektrischen Eigenschaften einer hoch phosphordotierten Nanosiliziumprobe: Durch das langsame Abkühlen bedingt durch die Aufnahme von Messpunkten kann eine Dynamik in der Probe festgestellt werden. Das beobachtete Verhalten kann über den dynamischen Ein- und Ausbau des Phosphors in das Siliziumgitter erklärt werden.

Um nun noch einmal auf die ungelöste Frage aus Abschnitt 4.5.1 zurückzukommen, welcher Effekt nun maßgeblich für die Erhöhung der Ladungsträgerdichte oberhalb der Knicktemperatur ist, kann man aufgrund der Dynamik, die in den Hysteresemessungen gefunden wurde, davon ausgehen, dass kinetisch gehemmte Diffusionsprozesse des Dotierstoffs im Nano-Silizium eine große Rolle spielen. Höchst wahrscheinlich ist es also die Dotierstoffdynamik, die zu dem Knick in den temperaturabhängigen Messungen des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit führt. Dennoch kann der Effekt der thermischen Anregung zusätzlicher Ladungsträger über die Bandkante nicht ganz ausgeschlossen werden, da eine Überlagerung der Effekte durchaus möglich ist und der Teilabschnitt oberhalb der Knicktemperatur keine Hysterese zeigt, die den Effekt entkräftigen würde.

4.5.3 Langzeitstabilität von Nano-Silizium

Aufgrund der Dynamik, die in dem Nano-Silizium schon in den relativ kurzen Hysteresemessungen gefunden wurde, sind auch Studien zur Langzeitstabilität dieser neuen Materialien durchgeführt worden. Im Hinblick auf die Anwendung eines Nano-Siliziummaterials in einem TEG, soll getestet werden ob das Material in der Lage ist, bei Anwendungstemperatur auch über längere Zeit hin zu bestehen. Für einen TEG aus Silizium sind Anwendungstemperaturen im Bereich von 600 °C - 1000 °C (Heißeittemperatur) denkbar. Daher sind diese beiden Grenztemperaturen für diese Versuchsreihe ausgewählt worden. Diesmal sind die Studien wieder an 2 % bordotierten Pulver, das bei 1250 °C gesintert worden ist, durchgeführt worden.

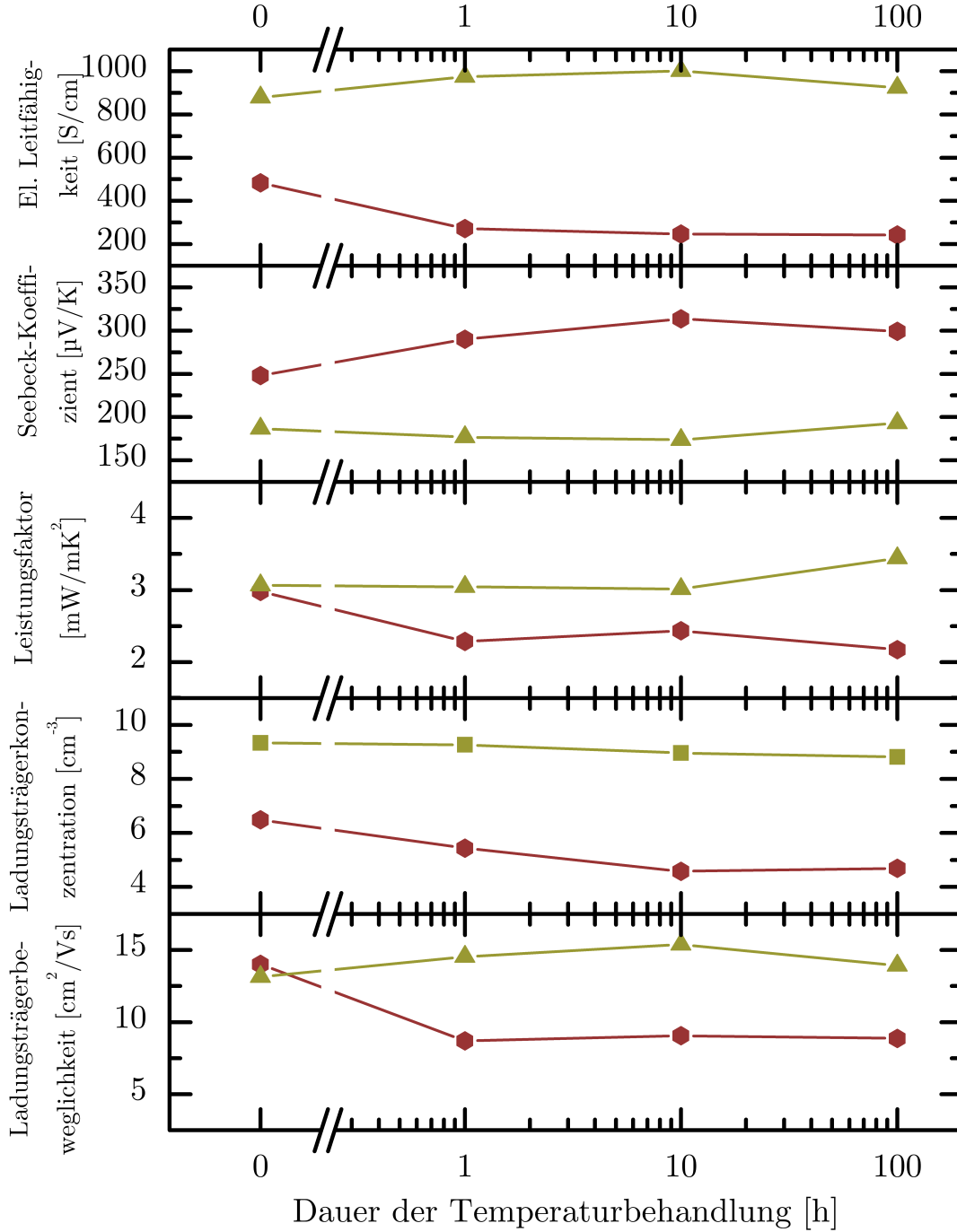
Die Proben sind für diese Testreihe zunächst wie üblich auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften hin untersucht und anschließend bei der entsprechenden Versuchstemperatur in einem Rohrofen in dynamischer Stickstoffatmosphäre gelagert worden. Anschließend sind wieder die thermoelektrischen Eigenschaften untersucht worden und die Probe ist erneut im Ofen gelagert worden. Für die logarithmische Auftragung sind Belastungszeiten von 0, 1, 10 und 100 Stunden bei der Versuchstemperatur ausgewählt worden. Aufgrund der hohen Oxidationsempfindlichkeit

der Oberfläche der Proben bei hohen Temperaturen, ist es trotz dynamischer Stickstoffatmosphäre teilweise zur Oxidbildung an der Oberfläche gekommen, welches durch eine optische Verfärbung mit bloßem Auge sichtbar geworden ist, und mit einem EDX-Scan im REM bestätigt werden konnte. Es ist daher vor dem Messen der elektrischen Eigenschaften, darauf geachtet worden, nach jeder Temperaturbehandlung die Oberfläche anzuschleifen, um einen guten elektrischen Kontakt für die Messung zu gewährleisten.

100 Stunden bei 1000 °C

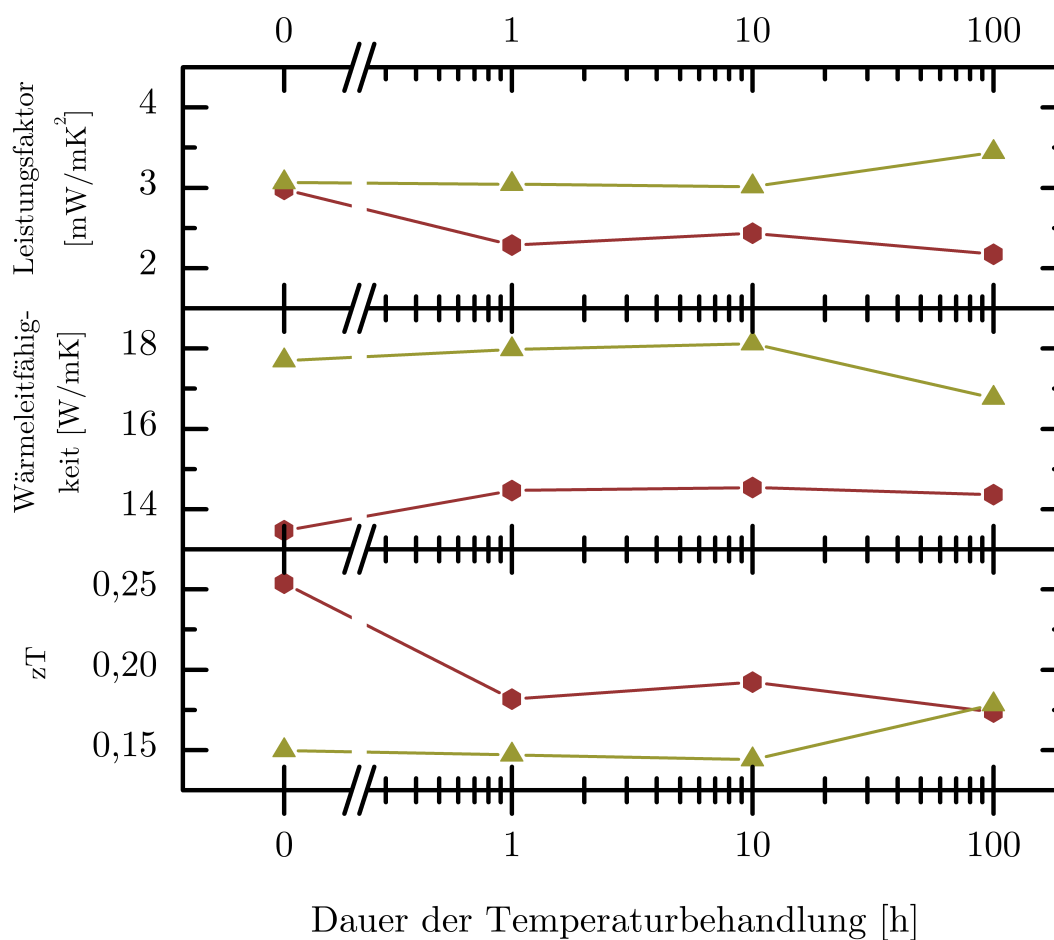
Zunächst wird die zeitliche Veränderung der thermoelektrischen Eigenschaften bei 965 °C in Abhängigkeit von der Belastungszeit bei der oberen Grenztemperatur 1000 °C diskutiert (Abb. 4.32 und 4.33, rote Punkte). Bei allen Größen tritt eine deutliche Veränderung schon nach 1 Stunde Temperaturbehandlung ein. Bei höheren Belastungszeiten gehen die Eigenschaften der Probe in Sättigung, es tritt also keine weitere Veränderung bis zu 100 Stunden Temperaturbehandlung auf. Betrachtet man die Werte bei 965 °C, so steigt die thermische Leitfähigkeit von $13,5 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ auf $14,4 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$, bei Raumtemperatur ist der Unterschied noch größer (von $36,4 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ auf $50,3 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$). Dies ist intuitiv verständlich, wenn man sich die Kristallitgrößen vor und nach der Temperaturbehandlung anschaut. Vorher haben die Kristallite einen mittleren Durchmesser von ca. 100 nm und nachher ca. 180 nm. Das Kornwachstum, welches bei der 1000 °C - Behandlung stattfindet ist also beträchtlich. Weiterhin sinkt kontraintuitiv die elektrische Leitfähigkeit von $484 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ auf $242 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$, eine Verschlechterung von 50 %. Der Seebeck-Koeffizient steigt von $248 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$ auf $300 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$, eine Erhöhung um 17 %. Entsprechend sinkt der Leistungsfaktor von $3 \frac{\text{mW}}{\text{m}\cdot\text{K}^2}$ auf $2,3 \frac{\text{mW}}{\text{m}\cdot\text{K}^2}$, eine Verschlechterung um 23 %. Um dieses Verhalten verstehen zu können, muss angenommen werden, dass dem System Dotierstoff entnommen wird. Errechnet man die aktive Ladungsträgerkonzentration aus dem linearen Anstieg im Seebeck-Koeffizienten, so kann eine Reduktion von $6,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ auf $4,7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ verzeichnet werden.

Rowe und Savvides et al. [101, 102] haben ähnliche Studien zur Kinetik von Phosphor in SiGe-Legierungen durchgeführt. Dabei ist festgestellt worden, dass Do-



Temperaturbehandlung bei —◆— 1000 °C —▲— 600 °C

Abb. 4.32 – Ergebnisse der Langzeitbelastungsstudien von bordotiertem Nanosilizium, das bei 1250 °C gesintert worden ist: Auswirkungen einer thermischen Belastung in Stickstoffatmosphäre von 600 °C und 1000 °C auf die elektrischen Eigenschaften, die Ladungsträgerkonzentration sowie die Elektronenbeweglichkeit. Seebeck-Koeffizient, elektrische Leitfähigkeit und Leistungsfaktor sind jeweils bei 590 °C (für eine Belastung bei 600 °C) und 965 °C (für eine Belastung bei 1000 °C), die Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit sind für Raumtemperatur aufgetragen.



Temperaturbehandlung bei —◆— 1000 °C —▲— 600 °C

Abb. 4.33 – Ergebnisse der Langzeitbelastungsstudien von bordotiertem Nanosilizium, das bei 1250 °C gesintert worden ist: Auswirkungen einer thermischen Belastung in Stickstoffatmosphäre von 600 °C und 1000 °C auf die Wärmeleitfähigkeit und die thermoelektrische Gütezahl. Auch hier werden die Messpunkte bei 590 °C für eine Belastungstemperatur von 600 °C und bei 965 °C für eine Belastungstemperatur von 1000 °C miteinander verglichen.

tierstoff, der durch schnelles Abkühlen des Systems zusätzlich im Gitter gelöst ist, durch langanhaltende Temperaturbehandlung in Form von Präzipitaten ausfällt, da das System damit näher an den thermodynamischen Gleichgewichtszustand herankommt. Eine hohe Temperatur schafft hierbei eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit des Dotierstoffs, allerdings sinkt gleichzeitig die Triebkraft, den Dotierstoff auszufällen, da die Löslichkeit im Gleichgewichtszustand wächst. Es ist wahrscheinlich, dass durch die Temperaturbehandlung Dotierstoff zu Präzipitaten ausfällt, welches zu einem Anstieg des Seebeck-Koeffizienten und gleichzeitigem Absinken der Leitfähigkeit führt. Der Effekt der Kornvergrößerung, der über eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit eine höhere Leitfähigkeit bewirken sollte, ist dem untergeordnet. Im Gegenteil, die Ladungsträgerbeweglichkeit sinkt durch die Behandlung von $14 \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$ auf $9 \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$, was ebenfalls auf die sich bildenden Dotierstoffpräzipitate zurückzuführen ist. Der Maximalwert der thermoelektrischen Gütezahl sinkt insgesamt von 0,25 auf 0,17 bei 965 °C.

100 Stunden bei 600 °C

Die zeitliche Veränderung der thermoelektrischen Eigenschaften bei 590 °C mit einer Belastungstemperatur von 600 °C ist ebenfalls in den Abbildungen 4.32 und 4.33 (grüne Punkte) gezeigt. Es ist festzustellen, dass alle Größen im Rahmen der Messungenauigkeit unbeeinflusst von der Temperaturbehandlung sind. Zumindest 100 Stunden bei 600 °C konnten keine signifikanten Veränderungen der Probeneigenschaften bewirken.

Fazit

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Temperaturbehandlung bei der niedrigst möglichen Anwendungstemperatur als unkritisch einzustufen ist, während das Material schon nach 1 Stunde bei 1000 °C einen Leistungseinbruch von ca. 30 % zu verzeichnen hat. Offen bleibt nun, ab welcher Temperatur das Material „einbricht“, da eine weitere Eingrenzung der kritischen Temperatur aus zeitlichen Gründen im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich gewesen ist.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Möglichkeit der Nanostrukturierung hat der Forschung auf dem Gebiet der Thermoelektrik in den letzten Jahrzehnten neue Perspektiven eröffnet. Viele bisherige thermoelektrische Materialien sind toxisch, schlecht verfügbar und somit teuer. Silizium ist ein nachhaltiges Material, das aus wirtschaftlicher Sicht sehr interessant für die Nutzung in einem thermoelektrischen Generator wäre, wenn seine intrinsisch hohe Wärmeleitfähigkeit dem nicht im Weg stehen würde. Im Rahmen dieser Arbeit sind daher Silizium und Silizium-Germanium-Verbindungen mit Korngrenzen auf der Nanometerskala hergestellt worden, um den Gitterbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit zu reduzieren, ohne dabei in gleichem Maße die elektrische Leitfähigkeit des Materials zu verschlechtern.

Als Ausgangsmaterial dienten erstmals Nanopartikel, die in einem Mikrowellenplasmareaktor in der Gasphase synthetisiert wurden. Die Partikel wurden durch einen Stromsinterprozess zu Volumenkörpern verdichtet. Der Herstellungsprozess über Nanopartikel gestattet nicht nur Einflussnahme auf die Korngrenzendichte, sondern auch den Dotierstoff- und Oxidgehalt und im Falle von Mischsystemen auch auf die Stöchiometrie des Endprodukts. Die thermoelektrischen Eigenschaften der so synthetisierten Festkörper sind in Abhängigkeit von den genannten Parametern und der Sintertemperatur der Proben untersucht worden. Ein besonderer Fokus lag hierbei in der Untersuchung des Sauerstoffs, der sich während des Sintervorgangs zu Oxidpräzipitaten neuordnet und neben der Sintertemperatur einen maßgeblichen Einfluss auf die thermoelektrische Qualität des Endprodukts hat.

Für phosphordotiertes Nano-Silizium konnte über diesen Herstellungsprozess eine maximale thermoelektrische Gütezahl von 0,55 bei 700 °C erreicht werden, was

die besten in der Literatur berichteten Werte reproduziert. Für eine phosphordotierte Nano-Silizium-Germanium-Legierung ist die erreichte maximale Gütezahl von 0,88 bei 800 °C höher als jene ihres makrokristallinen Äquivalents.

Darüberhinaus wurde in Kooperation mit der Theorie ein Modell zum Verdichtungsprozess von Si-Nanopartikeln durch Stromsintern entwickelt und publiziert. Homogenitätsstudien haben gezeigt, dass eine radiale Verschlechterung der thermoelektrischen Eigenschaften infolge eines radialen Temperaturabfalls bzw. eines inhomogenen Druckprofils während des Sintervorgangs zu verzeichnen ist. Überlagert wird der Effekt von einer axialen Inhomogenität verursacht durch den Peltier-Effekt während des Stromsinterns. Weiterhin konnte der dynamische Ein- und Ausbau von Dotierstoff aufgrund einer temperaturabhängigen Löslichkeitsgrenze durch Hysteresemessungen der elektrischen Eigenschaften einzelner Proben nachgewiesen werden. Langzeitstabilitätsmessungen bis zu 100 Stunden an Nano-Silizium ergaben für eine Anwendungstemperatur von 600 °C keine Veränderungen. Im Gegensatz dazu wurde für eine Anwendungstemperatur von 1000 °C bereits nach 1 Stunde eine Verschlechterung der Gütezahl um ca. 30 % festgestellt.

Zusammenfassend können die Resultate der in dieser Arbeit verwendeten Syntheseroute zur Herstellung von nanokristallinem Silizium und Silizium-Germanium als kompetitiv und vielversprechend angesehen werden. Es müssen jedoch noch einige Herausforderungen bezüglich der Homogenität der Proben sowie einer weiteren Verbesserung der thermoelektrischen Güte gemeistert werden, bis eine wirtschaftliche Nutzung des so hergestellten Materials in Aussicht gestellt werden kann.

Eigene Publikationen

- [1] N. Stein, N. Petermann, G. Schmechel, R. Theissmann, R. Schierning, and H. Wiggers. Artificially nanostructured n-type SiGe bulk thermoelectrics through plasma enhanced growth of alloy nanoparticles from the gas phase. *Journal of Materials Research*, 26:1872–1878, 2011.
- [2] N. Petermann, N. Stein, G. Schierning, R. Theissmann, B. Stoib, M. S. Brandt, C. Hecht, C. Schulz, and H. Wiggers. Plasma synthesis of nanostructures for improved thermoelectric properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(17):174034, 2011.
- [3] G. Schierning, R. Theissmann, N. Stein, N. Petermann, A. Becker, M. Engenhorst, V. Kessler, M. Geller, A. Beckel, H. Wiggers, and R. Schmechel. Role of oxygen on microstructure and thermoelectric properties of silicon nanocomposites. *J. Appl. Phys.*, 110(11):113515–9, December 2011.
- [4] B. Stoib, T. Langmann, S. Matich, T. Antesberger, N. Stein, S. Angst, N. Petermann, R. Schmechel, G. Schierning, D. E. Wolf, H. Wiggers, M. Stutzmann, and M. S. Brandt. Laser-sintered thin films of doped SiGe nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 100(23):231907–4, June 2012.
- [5] D. Schwesig, G. Schierning, R. Theissmann, N. Stein, N. Petermann, H. Wiggers, R. Schmechel, and D. E. Wolf. From nanoparticles to nanocrystalline bulk: percolation effects in field assisted sintering of silicon nanoparticles. *Nanotechnology*, 22(13):135601–, 2011.

Literaturverzeichnis

- [6] D. Jänsch. *Thermoelektrik: Eine Chance für die Automobilindustrie*. Expert-Verlag GmbH, 2008.
- [7] <http://solarsystem.nasa.gov/rps/rtg.cfm> (Homepage NASA).
- [8] D. Meschede and C. Gerthsen. *Gerthsen Physik: Dieter Meschede*. Springer-Verlag, 2003.
- [9] H. Ibach and H. Lüth. *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Springer, 2008.
- [10] L. Bergmann, C. Schaefer, and R. Von Kassing. *Lehrbuch der Experimentalphysik: Band 6: Festkörper, 2. Bearbeitete Auflage*. De Gruyter, 2005.
- [11] D.M. Rowe. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*. CRC PressINC, 2006.
- [12] G.S. Nolas, J. Sharp, and J. Goldsmid. *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*. Springer, 2001.
- [13] Lars Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. i. *Phys. Rev.*, 37(4):405–426, February 1931.
- [14] Lars Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. ii. *Phys. Rev.*, 38(12):2265–2279, December 1931.
- [15] G. Jeffrey Snyder and Eric S. Toberer. Complex thermoelectric materials. *Nat Mater*, 7(2):105–114, February 2008.
- [16] M. Cutler, J. F. Leavy, and R. L. Fitzpatrick. Electronic Transport in Semi-

- metallic Cerium Sulfide. *Phys. Rev.*, 133(4A):A1143–A1152, February 1964.
- [17] M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R.G. Yang, H. Lee, D.Z. Wang, Z.F. Ren, J.-P. Fleurial, and P. Gogna. New directions for low-dimensional thermoelectric materials. *Adv. Mater.*, 19(8):1043–1053, April 2007.
 - [18] M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z.F. Ren, G. Dresselhaus, A. Henry, and J.-P. Fleurial. New composite thermoelectric materials for energy harvesting applications. 61(4):86–90–, 2009.
 - [19] A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, and G. Chen. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects. *Energy Environ. Sci.*, 2(5):466–479, 2009.
 - [20] Paothep Pichanusakorn and Prabhakar Bandaru. Nanostructured thermoelectrics. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 67(2-4):19–63, January 2010.
 - [21] Christopher J. Vineis, Ali Shakouri, Arun Majumdar, and Mercouri G. Kanatzidis. Nanostructured thermoelectrics: Big efficiency gains from small features. *Adv. Mater.*, 22(36):3970–3980, September 2010.
 - [22] Ali Shakouri. Recent developments in semiconductor thermoelectric physics and materials. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 41(1):399–431, July 2011.
 - [23] Kornelius Nielsch, Julien Bachmann, Johannes Kimling, and Harald Böttner. Thermoelectric nanostructures: From physical model systems towards nano-grained composites. *Adv. Energy Mater.*, 1(5):713–731, 2011.
 - [24] J. P. Dismukes, L. Ekstrom, E. F. Steigmeier, I. Kudman, and D. S. Beers. Thermal and Electrical Properties of Heavily Doped Ge-Si Alloys up to 1300 K. *J. Appl. Phys.*, 35(10):2899–2907, October 1964.
 - [25] Cronin B. Vining, William Laskow, Jack O. Hanson, Roland R. Van der Beck, and Paul D. Gorsuch. Thermoelectric properties of pressure-sintered $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ thermoelectric alloys. *J. Appl. Phys.*, 69(8):4333–4340, April 1991.

- [26] X. W. Wang, H. Lee, Y. C. Lan, G. H. Zhu, G. Joshi, D. Z. Wang, J. Yang, A. J. Muto, M. Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. F. Ren. Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy. *Appl. Phys. Lett.*, 93(19):193121–3, November 2008.
- [27] Slade R. Culp, S. Joseph Poon, Nicoleta Hickman, Terry M. Tritt, and J. Blumm. Effect of substitutions on the thermoelectric figure of merit of half-Heusler phases at 800 °C. *Appl. Phys. Lett.*, 88(4):042106–3, January 2006.
- [28] B. A. Cook, M. J. Kramer, X. Wei, J. L. Harringa, and E. M. Levin. Nature of the cubic to rhombohedral structural transformation in $(\text{AgSbTe}_2)_{15}(\text{GeTe})_{85}$ thermoelectric material. *J. Appl. Phys.*, 101(5):053715–6, March 2007.
- [29] Kuei Fang Hsu, Sim Loo, Fu Guo, Wei Chen, Jeffrey S. Dyck, Ctirad Uher, Tim Hogan, E. K. Polychroniadis, and Mercouri G. Kanatzidis. Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$: Bulk thermoelectric materials with high figure of merit. *Science*, 303(5659):818–821, February 2004.
- [30] N. Peranio and O. Eibl. Structural modulations in Bi_2Te_3 . *J. Appl. Phys.*, 103(2):024314–9, January 2008.
- [31] Woonchul Kim, Joshua Zide, Arthur Gossard, Dmitri Klenov, Susanne Stemmer, Ali Shakouri, and Arun Majumdar. Thermal conductivity reduction and thermoelectric figure of merit increase by embedding nanoparticles in crystalline semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 96(4):045901, February 2006.
- [32] Bed Poudel, Qing Hao, Yi Ma, Yucheng Lan, Austin Minnich, Bo Yu, Xiao Yan, Dezhi Wang, Andrew Muto, Daryoosh Vashaee, Xiaoyuan Chen, Junming Liu, Mildred S. Dresselhaus, Gang Chen, and Zhifeng Ren. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science*, 320(5876):634–638, May 2008.
- [33] Sabah K. Bux, Richard G. Blair, Pawan K. Gogna, Hohyun Lee, Gang Chen, Mildred S. Dresselhaus, Richard B. Kaner, and Jean-Pierre Fleurial. Nano-

- structured bulk silicon as an effective thermoelectric material. *Adv. Funct. Mater.*, 19(15):2445–2452, 2009.
- [34] Giri Joshi, Hohyun Lee, Yucheng Lan, Xiaowei Wang, Gaohua Zhu, Dezhi Wang, Ryan W. Gould, Diana C. Cuff, Ming Y. Tang, Mildred S. Dresselhaus, Gang Chen, and Zhifeng Ren. Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys. *Nano Lett.*, 8(12):4670–4674, October 2008.
- [35] G. S. Nolas, J. L. Cohn, and G. A. Slack. Effect of partial void filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites. *Phys. Rev. B*, 58(1):164–170, July 1998.
- [36] W. Schweika, R. P. Hermann, M. Prager, J. Perßon, and V. Keppens. Dumbbell rattling in thermoelectric zinc antimony. *Phys. Rev. Lett.*, 99(12):125501–, September 2007.
- [37] Kanishka Biswas, Jiaqing He, Ivan D. Blum, Chun-I Wu, Timothy P. Hogan, David N. Seidman, Vinayak P. Dravid, and Mercouri G. Kanatzidis. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature*, 489(7416):414–418, September 2012.
- [38] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor. *Phys. Rev. B*, 47(24):16631–16634, June 1993.
- [39] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys. Rev. B*, 47(19):12727–12731, May 1993.
- [40] L. D. Hicks, T. C. Harman, and M. S. Dresselhaus. Use of quantum-well superlattices to obtain a high figure of merit from nonconventional thermoelectric materials. *Appl. Phys. Lett.*, 63(23):3230–3232, December 1993.
- [41] Joseph P. Heremans, Vladimir Jovovic, Eric S. Toberer, Ali Saramat, Ken Kurosaki, Anek Charoenphakdee, Shinsuke Yamanaka, and G. Jeffrey Snyder. Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states. *Science*, 321(5888):554–557, July 2008.

- [42] J. Martin, Li Wang, Lidong Chen, and G. S. Nolas. Enhanced seebeck coefficient through energy-barrier scattering in PbTe nanocomposites. *Phys. Rev. B*, 79(11):115311–, March 2009.
- [43] Rama Venkatasubramanian, Edward Siivola, Thomas Colpitts, and Brooks O’Quinn. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 413(6856):597–602, October 2001.
- [44] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, and B. E. LaForge. Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices. *Science*, 297(5590):2229–2232, September 2002.
- [45] C. J. Glassbrenner and Glen A. Slack. Thermal conductivity of silicon and germanium from 3 K to the melting point. *Phys. Rev.*, 134(4A):A1058–A1069, May 1964.
- [46] Allon I. Hochbaum, Renkun Chen, Raul Diaz Delgado, Wenjie Liang, Erik C. Garnett, Mark Najarian, Arun Majumdar, and Peidong Yang. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature*, 451(7175):163–167, January 2008.
- [47] Akram I. Boukai, Yuri Bunimovich, Jamil Tahir-Kheli, Jen-Kan Yu, William A. Goddard III, and James R. Heath. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. *Nature*, 451(7175):168–171, January 2008.
- [48] Jinyao Tang, Hung-Ta Wang, Dong Hyun Lee, Melissa Fardy, Ziyang Huo, Thomas P. Russell, and Peidong Yang. Holey silicon as an efficient thermoelectric material. *Nano Letters*, 10(10):4279–4283, 2010.
- [49] D. M. Rowe, V. S. Shukla, and N. Savvides. Phonon scattering at grain boundaries in heavily doped fine-grained silicon-germanium alloys. *Nature*, 290(5809):765–766, April 1981.
- [50] E. T. Swartz and R. O. Pohl. Thermal boundary resistance. *Rev. Mod. Phys.*, 61(3):605–668, July 1989.
- [51] P. K. Schelling, S. R. Phillpot, and P. Keblinski. Kapitza conductance and pho-

- non scattering at grain boundaries by simulation. *J. Appl. Phys.*, 95(11):6082–6091, June 2004.
- [52] Dhruv Singh, Jayathi Y. Murthy, and Timothy S. Fisher. Effect of phonon dispersion on thermal conduction across Si/Ge interfaces. *J. Heat Transfer*, 133(12):122401–11, December 2011.
- [53] F.Einar Kruis, Heinz Fissan, and Aaron Peled. Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications - a review. *Journal of Aerosol Science*, 29(5-6):511–535, June 1998.
- [54] David B. Geohegan, Alex A. Puretzky, Gerd Duscher, and Stephen J. Pennycook. Time-resolved imaging of gas phase nanoparticle synthesis by laser ablation. *Applied Physics Letters*, 72(23):2987–2989, 1998.
- [55] Mark T Swihart. Vapor-phase synthesis of nanoparticles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 8(1):127–133, March 2003.
- [56] H. K. Kammler, L. Mädler, and S. E. Pratsinis. Flame synthesis of nanoparticles. *Chem. Eng. Technol.*, 24(6):583–596, June 2001.
- [57] Reto Strobel and Sotiris E. Pratsinis. Flame aerosol synthesis of smart nanostructured materials. *J. Mater. Chem.*, 17(45):4743–4756, 2007.
- [58] R. M. Young and E. Pfender. Generation and behavior of fine particles in thermal plasmas - a review. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 5(1):1–37, March 1985.
- [59] H. Wiggers, R. Starke, and P. Roth. Silicon particle formation by pyrolysis of silane in a hot wall gasphase reactor. *Chem. Eng. Technol.*, 24(3):261–264, March 2001.
- [60] Ryan Gresback, Zachary Holman, and Uwe Kortshagen. Nonthermal plasma synthesis of size-controlled, monodisperse, freestanding germanium nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, 91(9):093119–3, August 2007.
- [61] G. Janzen. *Plasmatechnik*. Hüthig Verlag, Heidelberg, 1992.

- [62] Richard C. Flagan and Melissa M. Lunden. Particle structure control in nanoparticle synthesis from the vapor phase. *Materials Science and Engineering: A*, 204(1-2):113–124, December 1995.
- [63] T. Hülser, S. M. Schnurre, H. Wiggers, and C. Schulz. Gas-phase synthesis of nanoscale silicon as an economical route towards sustainable energy technology. *Kona Powder and Particle Journal*, 29:191–207, 2011. Cited By (since 1996): 3.
- [64] Z. Munir, U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*, 41(3):763–777, February 2006.
- [65] U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, and Z.A. Munir. Fast low-temperature consolidation of bulk nanometric ceramic materials. *Scripta Materialia*, 54(5):823–828, March 2006.
- [66] Nobuyuki Tamari, Takahiro Tanaka, Koji Tanaka, Isao Kondoh, Masakazu Kawahara, and Masao Tokita. Effect of spark plasma sintering on densification and mechanical properties of silicon carbide:. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 103(1199):740–742, 1995.
- [67] I.-Wei Chen and X.-H. Wang. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. *Nature*, 404(6774):168–171, March 2000.
- [68] U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, Z.A. Munir, A. Tacca, F. Maglia, and G. Spinolo. Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia: Part I. Densification studies. *Journal of Materials Research*, 19(11):3255–3262, 2004.
- [69] U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, Z.A. Munir, A. Tacca, F. Maglia, G. Chiodelli, and G. Spinolo. Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia: Part II. Characterization studies. *Journal of Materials Research*, 19(11):3263–3269, 2004.

- [70] K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels, and O. Van der Biest. Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering. *Acta Materialia*, 53(16):4379–4388, September 2005.
- [71] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J.E. Garay, and Z.A. Munir. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions. *Materials Science and Engineering: A*, 394(1-2):139–148, March 2005.
- [72] L. J. Van der Pauw. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Report*, 13:1–9, 1958.
- [73] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. *J. Appl. Phys.*, 32(9):1679–1684, September 1961.
- [74] J. A. Cape and G. W. Lehman. Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity. *J. Appl. Phys.*, 34(7):1909–1913, July 1963.
- [75] H.H. Binder. *Lexikon der chemischen Elemente: das Periodensystem in Fakten, Zahlen und Daten : mit 96 Abbildungen und vielen tabellarischen Zusammenstellungen*. Hirzel, 1999.
- [76] T. Amano, B. J. Beaudry, K. A. Gschneidner, Jr., R. Hartman, C. B. Vining, and C. A. Alexander. High-temperature heat contents, thermal diffusivities, densities, and thermal conductivities of n-type SiGe(GaP), p-type SiGe(GaP), and p-type SiGe alloys. *J. Appl. Phys.*, 62(3):819–823, August 1987.
- [77] N.N. Greenwood and A. Earnshaw. *Chemie Der Elemente*. Wiley VCH Verlag GmbH, 1990.
- [78] Martin A. Green. Intrinsic concentration, effective densities of states, and effective mass in silicon. *J. Appl. Phys.*, 67(6):2944–2954, March 1990.
- [79] E. H. Hall. On a new action of the magnet on electric currents. *American Journal of Mathematics*, 2(3):287–292, September 1879.

- [80] J. Rodriguez-Carvajal. Fullprof: A program for rietveld refinement and pattern matching analysis. In *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France,*, page 127, 1990.
- [81] <http://www.ing.unitn.it/maud/> (Offizielle Webseite "MAUD").
- [82] L. Lutterotti, D. Chateigner, S. Ferrari, and J. Ricote. Texture, residual stress and structural analysis of thin films using a combined x-ray analysis. *Thin Solid Films*, 450(1):34–41, 2004.
- [83] L. Lutterotti, M. Bortolotti, G. Ischia, I. Lonardelli, and H.-R. Wenk. Rietveld texture analysis from diffraction images. *Zeitschrift für Kristallographie, Supplement*, 1(26):125–130, 2007.
- [84] Luca Lutterotti. Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(3–4):334–340, February 2010.
- [85] W.L. Bond and W. Kaiser. Interstitial versus substitutional oxygen in silicon. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 16(1–2):44–45, November 1960.
- [86] Stephen Brunauer, P. H. Emmett, and Edward Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60(2):309–319, February 1938.
- [87] A.R. Stegner, R.N. Pereira, K. Klein, H. Wiggers, M.S. Brandt, and M. Stutzmann. Phosphorus doping of Si nanocrystals: Interface defects and charge compensation. *Physica B: Condensed Matter*, 401–402(0):541–545, December 2007.
- [88] A. R. Stegner, R. N. Pereira, R. Lechner, K. Klein, H. Wiggers, M. Stutzmann, and M. S. Brandt. Doping efficiency in freestanding silicon nanocrystals from the gas phase: Phosphorus incorporation and defect-induced compensation. *Phys. Rev. B*, 80(16):165326–, October 2009.
- [89] B. A. Cook, J. L. Harringa, S. H. Han, and B. J. Beaudry. Parasitic effects of oxygen on the thermoelectric properties of $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ doped with GaP and P.

- J. Appl. Phys.*, 72(4):1423–1428, August 1992.
- [90] N F Hinsche, I Mertig, and P Zahn. Effect of strain on the thermoelectric properties of silicon: an ab-initio study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(29):295502–, 2011.
 - [91] R.W. Olesinski, N. Kanani, and G.J. Abbaschian. The P-Si (phosphorus-silicon) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 6(2):130–133, 1985.
 - [92] G. S. Kumar, J. W. Vandersande, T. Klitsner, R. O. Pohl, and G. A. Slack. Low-temperature heat transport by charge carriers in doped semiconductors. *Phys. Rev. B*, 31(4):2157–2162, February 1985.
 - [93] G. Schierning, R. Theissmann, H. Wiggers, D. Sudfeld, A. Ebbers, D. Franke, V. T. Witusiewicz, and M. Apel. Microcrystalline silicon formation by silicon nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 103(8):084305–6, April 2008.
 - [94] Henning Arendt Knudsen and Sándor Fazekas. Robust algorithm for random resistor networks using hierarchical domain structure. *Journal of Computational Physics*, 211(2):700–718, January 2006.
 - [95] R.W. Olesinski and G.J. Abbaschian. The B-Si (boron-silicon) system. 5(5):478–484, 1984.
 - [96] A. Becker, S. Angst, A. Schmitz, M. Engenhorst, J. Stoetzel, D. Gautam, H. Wiggers, D. E. Wolf, G. Schierning, and R. Schmechel. The effect of peltier heat during current activated densification. *Appl. Phys. Lett.*, 101(1):013113–4, July 2012.
 - [97] Gerhard A. Weißler. *Untersuchungen zum Widerstandssintern in nichtleitenden Pressformen*. PhD thesis, Gesamthochschule Kassel, 1978.
 - [98] Y.P. Varshni. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica*, 34(1):149–154, 1967.
 - [99] J.W. Slotboom and H.C. de Graaff. Measurements of bandgap narrowing in Si bipolar transistors. *Solid-State Electronics*, 19(10):857–862, 1976.

- [100] T. P. McLean. *Progress in Semiconductors Vol. 5*. Heywood & Co. Ltd., London, 1960.
- [101] D M Rowe and N Savvides. The reversal of precipitation in heavily doped silicon-germanium alloys. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 12(9):1613–, 1979.
- [102] N Savvides and D M Rowe. Precipitation of phosphorus from solid solutions in Si-Ge alloys and its effect on thermoelectric transport properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 14(4):723–, 1981.

Danksagung

Hiermit möchte ich Prof. Roland Schmechel meinen Dank aussprechen, der es mir ermöglicht hat, auf dem Themengebiet der Thermoelektrik zu forschen und diese Arbeit zu verfassen. Ein besonderer Dank gilt Dr. Gabi Schierning für die Betreuung dieser Arbeit. Für die Finanzierung danke ich der DFG, die im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1386 „Nanostrukturierte Thermoelektrika“ (Koordination Prof. Kornelius Nielsch) das interdisziplinäre Projekt zu SiGe-Nanokompositen bewilligt hat. Den Antragstellern Gabi Schierning, Hartmut Wiggers, Martin Brandt, Martin Stutzmann und Dietrich Wolf sei hiermit nachträglich gedankt.

Im Rahmen des DFG-Projekts danke ich zusätzlich zu den genannten Namen Nils Petermann, der mir stets bereitwillig Nanopartikel auf Wunsch in unterschiedlichsten Größen und Dotierstoffgehalten zur Verfügung gestellt hat. Benedikt Stoib an der Technischen Universität München danke ich für den Ergebnisaustausch Bulk-Dünnschicht und Dominik Schwesig für den theoretischen Beitrag zum Stromsinterverfahren.

Die Finanzierung des Herzstücks dieser Arbeit, der Sinteranlage, geht auf das Projekt „NanoEnergieTechnikZentrum“ zurück, weswegen ich mich auch bei allen Verantwortlichen dieses Projekts bedanken möchte (allen voran Prof. Christof Schulz). Für die wissenschaftliche und technische Betreuung der Sinteranlage danke ich Prof. Markus Winterer, Dr. Devendraprakasch Gautam und Ulf Spengler.

Bei allen Kollegen der Thermoelektrik-AG Markus Engenhorst, Victor Kessler, André Becker, Ruben Chavez sowie Julia Stötzl bedanke ich mich für den hervorragenden wissenschaftlichen Austausch. Klaus Kubernus, Christoph Kleinert und

Felix Bensel sei für die Unterstützung im technischen Bereich und sonstigen Lebenslagen gedankt.

Bei allen bisher noch nicht erwähnten Mitarbeitern der AG Schmechel bedanke ich mich für die gediegene Arbeitsatmosphäre à la ebay: „alles TOP, gerne wieder!“